



MONTPELLIER SUPAGRO
Institut des régions chaudes

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE MONTPELLIER SUPAGRO

Formation doctorale : Génie des procédés
École doctorale : Sciences des Procédés – Sciences des Aliments

Présentée et soutenue publiquement
par

Nadiarid JIMÉNEZ ELIZONDO

Le 13 décembre 2011

Titre

**Impact des opérations thermiques agroalimentaires à hautes
températures sur la dégradation des anthocyanes :
Caractérisation et modélisation des cinétiques réactionnelles**

Jury

Mme. Xuân-Mi MEYER	Professeur, ENSIACET, Toulouse	Rapporteur
M. Gilles TRYSTRAM	Professeur, AgroParisTech, Massy	Rapporteur
M. Olivier DANGLES	Professeur, Université d'Avignon	Examineur
M. Philippe BOHUON	Maître de conférences, Montpellier SupAgro	Examineur
M. Fabrice VAILLANT	Chercheur, CIRAD-CITA, Costa Rica	Directeur de thèse



MONTPELLIER SUPAGRO
Institut des régions chaudes

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE MONTPELLIER SUPAGRO

Formation doctorale : Génie des procédés
École doctorale : Science des Procédés – Sciences des Aliments

Présentée et soutenue publiquement
par

Nadiarid JIMÉNEZ ELIZONDO

Le 13 décembre 2011

Titre

**Impact des opérations thermiques agroalimentaires à hautes
températures sur la dégradation des anthocyanes :
Caractérisation et modélisation des cinétiques réactionnelles**

Jury

Mme. Xuân-Mi MEYER	Professeur, ENSIACET, Toulouse	Rapporteur
M. Gilles TRYSTRAM	Professeur, AgroParisTech, Massy	Rapporteur
M. Olivier DANGLES	Professeur, Université d'Avignon	Examineur
M. Philippe BOHUON	Maître de conférences, Montpellier SupAgro	Examineur
M. Fabrice VAILLANT	Chercheur, CIRAD-CITA, Costa Rica	Directeur de thèse

À ma famille, pour leur soutien inestimable
À Ricardo, à qui je dois tout mon bonheur

Remerciements

Ce travail a été effectué dans le cadre d'un Projet Européen No. FP6-0015279. Nadiarid JIMÉNEZ ELIZONDO a bénéficié d'une bourse de thèse octroyée par l'Université du Costa Rica et le Centre Culturel et de Coopération pour l'Amérique Centrale du Ministère des Affaires Étrangères de France.

Il a été effectué au CIRAD (Centre de Coopération Internationale en Recherche Agronomique pour le Développement) au sein de l'Équipe 3, Procédés de stabilisation et de transformation (UMR Qualisud, Démarche intégrée pour l'obtention d'aliments de qualité) sous la direction du M. Fabrice VAILLANT, et a été co-encadré par M. Philippe BOHUON, maître de conférences à Montpellier SupAgro.

Je leur exprime toute ma gratitude pour m'avoir guidé dans mon travail de recherche, et pour la confiance qu'ils m'ont témoignée au cours de ces années.

Mes sincères remerciements s'adressent aux membres du Jury qui ont accepté de juger ce travail :

Mme. Meyer, Professeur à l'ENSIACET, Toulouse

M. Trystram, Professeur à AgroParisTech, Massy

M. Dangles, Professeur à l'Université d'Avignon

Je tiens à remercier le personnel du Département PERSYST (Performances des Systèmes de Production et de Transformation Tropicaux), ainsi que mes collègues de travail avec lesquels j'ai partagé ces années, pour avoir rendu mon séjour à Montpellier agréable et le travail convivial.

Les résultats de ce travail ont été ou vont être publiés sous forme d'articles :

Jiménez, N.; Ribeiro, J.; Bohuon, P.; Dornier, M.; Perez, A.M.; Vaillant, F. "Kinetic of anthocyanin degradation and browning in reconstituted blackberry juice treated at high temperatures (100–180 °C)". *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2010, 58, 2314–2322.

Jiménez, N.; Bohuon, P.; Dornier, M.; Bonazzi, C.; Perez, A.M.; Vaillant, F. "Effect of Water Activity on Anthocyanin Degradation and Browning Kinetics at High Temperatures (100–140 °C)". *Food Research International*, 2012, 47, 106-115.

Jiménez, N.; Bohuon, P.; Dornier, M.; Vaillant, F. 3D "Modeling of a reactor to estimate degradation kinetic parameters of anthocyanins at different water activities during heat treatment (25–140 °C)". *Journal of Food Engineering*. (Soumise)

Jiménez, N.; Bohuon, P.; Dornier, M.; Soto, M.; Perez, A.M.; Vaillant, F. "Coupling of osmotic dehydration and heat treatment in green papaya impregnated with blackberry juice solution". *LWT – Food Science and Technology*. (Soumise)

Jiménez, N.; Bassama, J.; Bohuon, P.; Vaillant, F. "Impact of Heat and Mass Transfer on Anthocyanin Degradation during Deep Fat Frying". En préparation pour soumission au *Journal of Food Engineering*.

Jiménez, N.; Bohuon, P.; Dornier, M.; Bonazzi, C.; Vaillant, F. "Interest of modeling heat transfer inside a reactor to estimate kinetic parameters". In: *Proceedings of 11th International Congress on Engineering and Food (ICEF11)*. May 22-26, 2011. Athens, Greece. <http://www.icef11.org/content/papers/mfs/MFS477.pdf>

Lima, J.; Jiménez, N.; Bohuon, P. "Kinetics of ascorbic acid degradation and colour change in ground cashew apples treated at high temperatures (100–180 °C)". *International Journal of Food Science and Technology*, 2010, 45, 1724–1731.

Table de Matières

Table de Matières	iv
Liste des Tableaux	x
Liste des Figures	xii
Liste des Abréviations	xix
Chapitre I : Introduction générale.....	1
Chapitre II : Matériels et Méthodes	9
1 Matériels	9
1.1 Matières premières et produits chimiques	9
1.2 Préparation du jus de mûre reconstitué.....	10
1.3 Préparation du système jus de mûre – sable de Fontainebleau	11
1.4 Préparation des échantillons à différentes activités de l’eau	11
2 Equipements et protocoles de traitement.....	12
2.1 Traitement thermique en réacteur fermé	12
2.1.1 Le réacteur fermé.....	12
2.1.2 Traitement thermique en cellule	13
2.2 Traitement de papaye verte par DII.....	13
2.2.1 Déshydratation-imprégnation par immersion (DII).....	14
2.3 Friture de papaye verte formulée.....	15
2.4 Protocoles d’extraction	16
2.4.1 Protocole d’extraction des échantillons du jus de mûre reconstitué.....	16
2.4.2 Protocole d’extraction des échantillons du système jus de mûre–sable .	16
2.4.3 Extraction des échantillons de papaye verte formulé par DII	16
2.4.4 Protocole d’extraction des échantillons frits	17
3 Méthodes de mesures	18
3.1 Analyses physico-chimiques	18
3.1.1 Dosage des anthocyanes par la méthode du différentiel du pH.....	18
3.1.2 Dosage des anthocyanes par CLHP	19
3.1.3 Détermination de l’indice de brunissement non enzymatique.....	20
3.1.4 Détermination de la teneur en eau	20

3.1.5	Identification du 5- hydroxyméthyl furfural par analyse GC-MS	20
3.1.6	Détermination de la capacité antioxydante par la méthode ORAC.....	21
3.1.7	Dosage des polyphénols totaux	22
3.2	Mesures thermophysiques	22
3.2.1	Détermination de la masse volumique.....	22
3.2.2	Détermination de la porosité	22
3.2.3	Détermination de la capacité thermique massique	23
3.2.4	Détermination de la conductivité thermique	23
3.2.5	Détermination de l'activité de l'eau	24
3.2.6	Détermination de l'isotherme de sorption	25
3.2.7	Température.....	25
4	Expressions et analyses des résultats.....	26
4.1	Transfert de matière lors de la DII.....	26
4.2	Analyse de la cinétique de dégradation des anthocyanes et du BNE	26
4.2.1	Les modèles cinétiques.....	27
4.2.2	Identification des paramètres cinétiques.....	28
5	Modélisation des réactions de dégradation couplée aux transferts.....	29
5.1	Cas des transferts d'énergie dans la cellule de réaction	29
5.1.1	Formulation du modèle.....	29
5.1.2	Résolution numérique.....	30
5.1.3	Estimation des paramètres du modèle de transfert de chaleur.....	30
5.1.4	Estimation des paramètres du modèle cinétique réactionnelle.....	31
5.1.5	Analyse statistique.....	31
5.2	Cas du traitement thermique de la papaye après DII.....	32
5.2.1	Construction d'un plan d'expériences pour la DII	32
5.2.2	Simulation de la dégradation des anthocyanes à haute température	33
5.3	Cas des transferts d'énergie et d'eau lors de la friture	35
5.3.1	Formulation du modèle.....	36
5.3.2	Le modèle de friture	36
5.3.3	Résolution numérique.....	37
Chapitre III : Résultats.....		39

6	Publication #1 : Cinétiques de dégradation des anthocyanes et brunissement non enzymatique dans un jus de mûre reconstitué traité à haute température (100–180 °C)	40
6.1	Introduction	43
6.2	Materials and methods.....	45
6.2.1	Blackberry juice.....	45
6.2.2	Preparing reconstituted blackberry juice	45
6.2.3	Heating device and conditions.....	45
6.2.4	Analytical methods	47
6.2.5	Repeatability of the heat treatment and subsequent physicochemical analyses.....	49
6.2.6	Kinetic model development.....	49
6.3	Results and discussion	52
6.3.1	Initial characteristics of reconstituted blackberry juice	53
6.3.2	Kinetic parameter estimation.....	53
6.3.3	Monomeric anthocyanin content	56
6.3.4	Non-enzymatic browning	59
6.3.5	Model applications	60
7	Publication #2 : Effet de l'activité d'eau dans les cinétiques de dégradation d'anthocyanes et brunissement à haute température (100–140 °C).....	63
7.1	Introduction	66
7.2	Materials and methods.....	68
7.2.1	Blackberry juice.....	68
7.2.2	Preparation of blackberry juice - quartz sand samples	68
7.2.3	Determination of the moisture sorption isotherm.....	69
7.2.4	Sample preparation at different water activities	69
7.2.5	Heating device and conditions.....	70
7.2.6	Blackberry juice–quartz sand sample extraction	71
7.2.7	Analytical methods	71
7.2.8	Kinetic model development.....	73
7.3	Results and discussion	76

7.3.1	Characteristics of the blackberry juice–quartz sand system.....	76
7.3.2	Kinetic parameter estimation.....	76
7.3.3	Anthocyanin degradation kinetics	77
7.3.4	Effect of water activity on anthocyanin degradation.....	78
7.3.5	Non-enzymatic browning kinetics.....	80
7.3.6	Effect of water activity on non-enzymatic browning	81
7.3.7	Hypothetical effect of water activity on the interaction between anthocyanin degradation and NEB kinetics at high temperature	82
7.4	Conclusions	83
7.5	Acknowledgments	83
8	Publication #3 : Modélisation d'un réacteur en 3D pour estimer les paramètres de la cinétique de dégradation des anthocyanes à différentes activités d'eau pendant le traitement thermique (25–140 °C).....	84
8.1	Introduction	87
8.2	Materials and methods.....	88
8.2.1	Materials	88
8.2.2	Heating device and conditions.....	89
8.2.3	Analytical methods	90
8.2.4	Reactor model.....	91
8.3	Results and discussion	98
8.3.1	Characteristics of the blackberry juice–quartz sand system.....	98
8.3.2	Heat transfer phenomena inside the reactor	99
8.3.3	Estimates of kinetic parameters	101
8.4	Conclusions	108
8.5	Acknowledgments	108
9	Publication #4 : Couplage de la déshydratation-imprégnation par immersion et la stérilisation de papaye verte imprégnée d'une solution de jus de mûre	109
9.1	Introduction	112
9.2	Materials and methods.....	113
9.2.1	Materials	113
9.2.2	Sample preparation and osmotic dehydration	114

9.2.3	Extraction of phenolic compounds	115
9.2.4	Analytical methods	116
9.2.5	Expression of responses	116
9.2.6	Kinetics of mass transfer	117
9.2.7	Experimental design and statistical analysis	117
9.2.8	Numerical estimation of anthocyanin degradation during high-temperature treatment	119
9.3	Results and discussion	121
9.3.1	Kinetics of osmotic dehydration.....	121
9.3.2	Experimental design	123
9.3.3	Simulation of high-temperature treatment.....	125
9.4	Conclusions	127
9.5	Acknowledgments	127
10	Publication #5 : Impact des transferts d'énergie et matière sur la dégradation des anthocyanes au cours de la friture	128
10.1	Introduction	131
10.2	Materials and methods.....	133
10.2.1	Materials	133
10.2.2	Sample preparation and deep-fat frying	133
10.2.3	Analytical methods	134
10.2.4	Kinetics of deep-fat frying.....	135
10.2.5	Modeling of frying coupled with anthocyanin degradation kinetics	136
10.3	Results and discussion	139
10.3.1	Preliminary considerations	139
10.3.2	Model validation.....	140
10.3.3	Sensitivity analysis of the model	143
10.3.4	Understanding the anthocyanin degradation mechanisms during frying	146
10.3.5	Coupling analysis between osmotic dehydration and frying for green papaya – blackberry chips	148
Chapitre IV: Résultats complémentaires et discussion générale		153

11	Construction d'une base de données expérimentales et étude cinétique de la dégradation des anthocyanes	154
11.1	Le réacteur fermé pour l'étude cinétique.....	154
11.2	Validation d'une méthode rapide et semi-automatisée du dosage des anthocyanes	156
11.3	Analyse des polyphénols totaux et de la capacité antioxydante.....	157
11.4	Choix du modèle cinétique	158
11.5	Identification des paramètres cinétiques.....	158
11.5.1	Milieu liquide	159
11.5.2	Milieu modèle bi-phasique	161
11.5.3	Intervalle de confiance des paramètres.....	164
12	Mécanismes de dégradation thermique des anthocyanes	166
12.1	Effet de la température	166
12.2	Effet de l'oxygène dissous.....	167
12.3	Effet de l'activité d'eau	168
12.4	Effet du sucre ajouté	170
13	Comment construire un procédé séquentiel de formulation suivi d'un traitement à haute température ?.....	172
13.1	La formulation d'anthocyanes par DII	172
13.2	La DII suivie d'une stérilisation	173
13.3	La DII suivie d'une friture.....	175
13.4	Pertinence de la démarche de modélisation.....	179
13.4.1	Les milieux modèles.....	179
13.4.2	Modèle cinétique de dégradation.....	179
13.4.3	Modèle de friture	180
Chapitre V : Conclusion générale et perspectives		181
Références bibliographiques.....		184

Liste des Tableaux

Tableau I.1. Données publiées pour les paramètres cinétiques (énergie d'activation E_a et constante de réaction k) de la dégradation thermique des anthocyanes à hautes températures ($>60^\circ\text{C}$) de certains produits	3
Tableau II.1. Caractérisation physico-chimique de la mûre (<i>Rubus adenotrichus</i>) et papaye verte (<i>Carica papaya</i>) fraîches.....	10
Tableau II.2. Caractéristiques du chromatographe Agilent 6980 HP et paramètres du spectromètre de masse.	21
Tableau II.3. Paramètres de l'analyse de la conductivité thermique du système jus de mûre-sable de Fontainebleau par la méthode Hot Disk	24
Tableau II.4. Expression des résultats pour la déshydratation-imprégnation par immersion	26
Tableau II.5. Valeurs codées et réelles des variables indépendantes du plan d'expérience.....	32
Tableau II.6. Paramètres d'entrée utilisés pour les simulations.....	37
Table III.1.1. Published data for kinetic parameters (activation energy E_a and rate constant k) of anthocyanins thermal degradation of some products.....	44
Table III.1.2. Main characteristics of reconstituted blackberry juice (<i>Rubus adenotrichus</i>) used for kinetic experiments (mean values \pm 95 % confidence interval with $n=5$).	53
Table III.1.3. Estimated kinetic parameters (\bar{E}_a and \bar{k}_{ref}) of anthocyanins thermal degradation and non-enzymatic browning (mean values \pm 95 % confidence interval determined with Monte-Carlo simulations: 2 000 sets of $A^{(t)}$ and $B^{(t)}$ data randomly with 5 % and 3 % of uncertainty).	55
Table III.2.1. Main characteristics of blackberry juice - quartz sand samples used for kinetic experiments (mean values \pm 95 % confidence interval with $n=5$).	70
Table III.2.2. Estimated kinetic parameters (\bar{E}_a and \bar{k}_{ref}) of anthocyanins thermal degradation and non-enzymatic browning from 100 to 140 °C with a reference temperature of 120 °C (mean values \pm 95 % confidence interval determined with Monte-Carlo simulations: 2,000 sets of random $A^{(t)}$ and $B^{(t)}$ data with 5 % and 3 % uncertainty).	75
Table III.3.1. Main characteristics and input parameters used in computer simulation	

for blackberry juice – quartz sand sample at three different water activities (a_w 0.34, 0.76 and 0.95) at 25 °C (mean values \pm 95 % confidence interval).	94
Table III.3.2. Estimated kinetic parameters (\bar{E}_a and $\bar{k}_{120^\circ C}$) for anthocyanins thermal degradation from 100 to 140 °C, by two types of analysis: with a space-dependent heat-reaction model (heterogeneous) or by the homogeneous assumption. Mean values \pm 95 % confidence interval.....	102
Table III.4.1. Central composite design matrix with coded and real values of the independent variables (temperature and sucrose added molality, $m_{sucrose}$) and experimental responses to water loss (WL), sugar gain (SG) and anthocyanins gain (AG) after 60 min.....	118
Table III.4.2. Second order polynomial models of water loss (WL), sugar gain (SG) and anthocyanin gain (AG) with significant regression coefficients ($P < 0.05$).	123
Table III.5.1. Test conditions of the frying kinetics of green papaya-blackberry juice chips impregnated by osmotic dehydration.	135
Table. III.5.2. Input parameters used in simulations.....	137
Table III.5.3. Optimum operating conditions for the production of green papaya-blackberry juice chips impregnated by osmotic treatment and product output characteristics for each operation.	150
Tableau IV.1. Teneur en anthocyanes et indice du brunissement non-enzymatique après traitement thermique (120 s à 140 °C) des échantillons du système jus de mûre-sable à a_w 0,34 analysées avec et sans la surface.....	162
Tableau IV.2. Méthodes d'identification des paramètres cinétiques et des intervalles de confiance utilisés pour les modèles cinétiques en milieux liquide et bi-phasique.	164
Tableau IV.3. Conditions opératoires optimales du procédé d'obtention des chips de papaye verte formulées par DII et les caractéristiques des produits à la sortie de chaque opération.	178

Liste des Figures

Figure I.1. Schéma des étapes cette étude et distribution des publications (<i>P</i>).....	6
Figure II.1. L'aspect des produits avant le traitement thermique. L'échantillon de jus de mûre et sable lyophilisé (a) et à a_w de 0,34 (b), 0.76 (c) et 0.95 (d).....	11
Figure II.2. Cellule de traitement thermique. Schéma de la cellule : (a) Ensemble général, (b) couvercle, (c) coupelle avec des ailettes, (d) vue latérale de l'ensemble ; (e) position du thermocouple et (f) vue générale de la cellule.	12
Figure II.3. Processus d'élaboration du produit intermédiaire par déshydratation-imprégnation par immersion (DII) de la papaye verte avec une solution de jus de mûre.	14
Figure II.4. Protocoles d'extraction d'huile dans les chips (a), et extraction des anthocyanes dans le produit délipidé (b).	17
Figure II.5. Conditions de l'analyse de la conductivité thermique du système jus de mûre–sable de Fontainebleau par la méthode Hot Disk	24
Figure II.6. Schéma du domaine de calcul en 3D ; Ω_2 : le système jus de mûre–sable de Fontainebleau ; Ω_2 : réacteur en acier inoxydable; Γ_{out} frontière entre Ω_2 et l'huile chaude (flux de chaleur par convection); Γ_{in} frontière entre Ω_1 et Ω_2 (résistance thermique) et Γ_{sym} la surface de symétrie (pas de flux).....	29
Figure II.7. Schéma de la méthode d'estimation numérique de la teneur en anthocyanes ($A^{(t)}$) dans la papaye verte imprégnée d'une solution de jus de mûre stérilisée, à partir du couplage de la déshydratation osmotique et du traitement thermique.....	34
Figure II.8. Schéma du domaine de calcul en 2D et conditions aux limites	36
Figure II.9 Schéma du modèle physique de friture (Bassama, 2011)	36
Figure III.1.2. Time-temperature profiles ($T^{(t)}$) for reconstituted blackberry juice samples heated from 100 to 180 °C in a hermetically sealed cell.	50
Figure III.1.3. Residual plot of anthocyanin content ($A^{(t)}$) and non-enzymatic browning ($B^{(t)}$) at different temperatures for the single (a, c) and sequential (b) first-order kinetics.	54
Figures III.1.4. Monte-Carlo simulations to estimate the uncertainties in the parameters and their correlation for anthocyanin degradation and non-enzymatic browning index. Histogram for activation energy values (solid lines are normal distributions) (a and b), and correlation between E_a and k_{ref} for different temperature ranges (c, d and e). Results	

of 2 000 simulations.	56
Figure III.1.5. Degradation kinetics of monomeric anthocyanins ($A^{(t)}$) during thermal treatment from 100 to 180 °C. Experimental data (○) and predicted curves from two sequential first-order kinetics ([100-140 °C] then [140-180 °C]). Bars represent 95 % confidence interval ($n=5$).	57
Figure III.1.6. Arrhenius plot describing the temperature dependence of non-enzymatic browning (NEB) and anthocyanin degradation rate constant (k) of reconstituted blackberry juice (<i>R. adenotrichus</i>) from 30 to 90 °C (Cisse <i>et al.</i> , 2009) and 100 to 180 °C (present study).	58
Figure III.1.7. Kinetics of non-enzymatic browning during thermal treatment from 100 to 180 °C. Experimental data (○) and predicted curves for each trial. Bars represent 95 % confidence interval ($n=5$).	59
Figure III.1.8. Simulated non-isothermal heating profiles, anthocyanin degradation curves and equivalent isothermal time (with $T_{ref}=140$ °C) for different applications: deep-fat frying, spray drying, extrusion, conventional and HTST sterilization.	61
Figure III.2.1. Possible thermal degradation mechanisms of cyanidin 3-glucoside via the hydrolytic pathway (Furtado <i>et al.</i> , 1993; Patras <i>et al.</i> , 2010).	67
Figure III.2.2. Product appearance before heat treatment. Blackberry juice–quartz sand samples at a_w of 0.34 (<i>a</i>), 0.76 (<i>b</i>) and 0.95 (<i>c</i>).	70
Figure III.2.3. Time-temperature profiles ($T^{(t)}$) for blackberry juice–quartz sand samples at a_w of 0.34, 0.76 and 0.95 heated from 100 to 140 °C in a hermetically sealed cell.	74
Figure III.2.4. Monte-Carlo simulations used to estimate uncertainties and correlation in the parameters (E_a and k_{ref}) for monomeric anthocyanin degradation. Histograms show the activation energy and k_{ref} values (solid lines are the normal distributions) for temperatures from 100 to 140 °C (<i>a</i> and <i>b</i>) and correlations between E_a and k_{ref} for different water activities (<i>c</i> to <i>f</i>). The results are from 2,000 simulations.	77
Figure III.2.5. Kinetics of monomeric anthocyanin degradation ($A^{(t)}$) during thermal treatment from 100 to 140 °C. Experimental data (○) and predicted curves for each trial. Bars represent the 95 % confidence interval ($n = 5$).	78
Figure III.2.6. Relationship between anthocyanin degradation rate constants (k_A and k_{ref}) of the blackberry juice–quartz sand system and water activity (a_w) from 100 to 140 °C. Arrhenius plot describing the temperature dependence of k_C at three water activities (a_w of 0.34, 0.76 and 0.95) (<i>a</i>) and empirical mathematical model describing	

the sigmoidal relationship between k_{ref} and a_w along with the moisture sorption isotherm at 25 °C (b). Bars represent the 95 % confidence interval ($n = 2,000$)).	79
Figure III.2.7. Monte-Carlo simulations to estimate the uncertainties and correlations in the non-enzymatic browning index parameters (E_a and k_{ref}). Histograms show the activation energy and k_{ref} values (solid lines are normal distributions) for temperatures from 100 to 140 °C (a and b) and correlations between E_a and k_{ref} for different water activities (c to f). The results are from 2,000 simulations.	80
Figure III.2.8. Kinetics of non-enzymatic browning during heat treatment from 100 to 140 °C. Experimental data (○) and predicted curves for each trial. Bars represent the 95 % confidence interval ($n = 5$).	81
Figure III.2.9. Possible thermal degradation mechanism of cyaniding 3-glucoside via condensation with furfural or 5-hydroxymethylfurfural (HMF) (Es-Safi <i>et al.</i> , 2002)..	83
Figure III.3.1. Schematic diagram of reactor with inner and outer dimensions in mm. (a) General assembly, (b) Cell cap and (c) Cell cupel.	90
Figure III.3.2. Schematic view (not to scale) of the computational domain 3D; Ω_1 : blackberry juice – quartz sand sample; Ω_2 : stainless steel reactor; Γ_{out} : boundary between Ω_2 and hot oil (convective heat flux); Γ_{in} : boundary between Ω_1 and Ω_2 (thermal resistance) and Γ_{sym} symmetry surface (no flux).	92
Figure III.3.3. Fitting of time-temperature profiles ($T^{(t)}$) for water, in a hermetically sealed reactor, to identify the convective heat transfer coefficient between reactor and hot oil ($T^{(o)}$). Experimental data (O) and predicted curves. Dash–dotted lines represent first and second oil bath temperature.	97
Figure III.3.4. Identification of the thermal resistance (R_t) between reactor inner surface and foodstuff sample for blackberry juice – quartz sand samples at initial a_w 0.34, 0.76 and 0.95, heated from 100 to 140 °C, in a hermetically sealed reactor. <i>RMSE</i> is the root mean square error between the experimental and predicted data. The upright dotted line indicates the zone of non-limiting heat transfer.	100
Figure III.3.5. Fitting of time-temperature profiles ($T^{(t)}$) for blackberry juice – quartz sand samples at initial a_w 0.34, 0.76 and 0.95, heated from 100 to 140 °C, in a hermetically sealed reactor, to identify the thermal resistance (R_t) between reactor inner surface and foodstuff sample. Experimental data (O) and predicted curves for each trial. The upright dash–dotted lines depict the value of transition time between baths (first bath at 250 °C).	101
Figure III.3.6. Degradation kinetics of monomeric anthocyanins ($A^{(t)}/A^{(0)}$) from	

blackberry juice – quartz sand samples at initial a_w 0.34, 0.76 and 0.95 during heat treatments from 100 to 140 °C in a hermetically sealed reactor. Experimental data (O) and predicted curves for each trial. Bars represent 95 % confidence interval ($n = 5$).	103
Figure III.3.7. Simulated temperature profile ($T^{(t)}$) and degradation kinetics of monomeric anthocyanins ($A^{(t)}/A^{(0)}$) in two locations inside the hermetically sealed reactor, for blackberry juice – quartz sand samples at initial a_w 0.34 heated at 140 °C. Dash-dotted line for the axy-symmetric center (“cold point”), solid line for the edge of the compartment (“hot point”) and dotted line for the volumetric mean.	104
Figure III.3.8. Relationship between anthocyanin degradation rate constants (k_A and k_{ref}) and initial water activity (a_w) for blackberry juice – quartz sand system heated from 100 to 140 °C. (a) Arrhenius plot describing the temperature dependence of k_A at four initial water activities (a_w 0.34, 0.76, 0.95 and 0.99). (b) Empirical model describing k_{ref} (at $T_{ref}=120$ °C) as function of a_w , along with the moisture sorption isotherm at 25 °C. Bars and dotted lines represent 95 % confidence intervals.	105
Figure III.3.9. Simulated temperature profile ($T^{(t)}$) and degradation kinetics of anthocyanins ($A^{(t)}/A^{(0)}$) for blackberry juice – quartz sand samples at initial a_w 0.34 and 0.76 heated at 140 °C, under homogeneous and heterogeneous temperature distribution within the sealed reactor.	106
Figure III.3.10. Arrhenius plot describing the temperature dependence of k_X at four activation energies ($E_a=50-300$ kJ mol ⁻¹) with the same $k_{ref} = 3 \times 10^{-3}$ s ⁻¹ (a), and at four rate constants ($k_{ref}=1 \times 10^{-4}-1 \times 10^{-1}$ s ⁻¹) with $E_a=100$ kJ mol ⁻¹ (b). Simulated temperature profile ($T^{(t)}$) for a product at initial a_w 0.34 heated at 140 °C at the “cold point” of the reactor (c and d), and gap between the degradation kinetics of a compound X ($X^{(t)}/X^{(0)}$) estimated under homogeneous and heterogeneous temperature distribution within the sealed reactor for the previous kinetic parameters (e and f).	107
Figure III.4.1. Flowchart for the osmotic dehydration and impregnation of green papaya with blackberry juice solution.	114
Figure III.4.2. Flowchart for the numerical estimation of anthocyanins concentration ($A^{(t)}$) in green papaya impregnated with blackberry juice solution from the coupling of osmotic dehydration and heat treatment.	119
Figure III.4.3. Kinetics of water loss (WL), sugar gain (SG) and anthocyanin gain (AG) during osmotic dehydration and impregnation of green papaya with blackberry juice solution at three sucrose added molalities at 50 °C. Bars represent 95% confidence interval ($n=3$).	122

Figure III.4.4. Contour diagrams and observed versus predicted plot for water loss (WL), sugar gain (SG) and anthocyanin gain (AG) as a function of temperature (T : 30–70 °C) and sucrose molality ($m_{sucrose}$: 0.0–3.0 mol kg ⁻¹) during osmotic dehydration and impregnation of green papaya with blackberry juice solution.	124
Figure III.4.5. Effect of two iso-lethal sterilization treatments on the anthocyanin content of an intermediate product (green papaya impregnated with blackberry juice) formulated with sucrose added molalities ($m_{sucrose}$) from 0.0 to 3.0 mol kg ⁻¹ at 50 °C. (a) Temperature profiles of sterilization treatments ($F_0=2.8$ min); (b) water activity (a_w) and reaction rate constant ($k_{120^\circ\text{C}}$) of the anthocyanin degradation for the intermediate moisture product, (c) residual anthocyanin concentration after heat treatment ($A^{(t)}/A^{(0)}$) and (d) anthocyanin content for each sterilized product ($A^{(t)}$).	126
Figure III.5.1. Schematic view of the computational domain and boundary conditions	136
Figure III.5.2. Diagram of the physical model of deep-fat frying (Bassama, 2011)...	136
Figure III.5.3. Diagram for the green papaya-blackberry juice chips obtained by osmotic dehydration and deep-fat frying; operating variables and product characteristics at the end of each unit operation.....	139
Figure III.5.4. Comparison of temperature profiles ($T^{(t)}$) and kinetics of water content ($W^{(t)}$) and anthocyanin content ($A^{(t)}$), experimental and predicted for green papaya chips formulated by osmotic dehydration at three concentrations of added sucrose ($m_{sucrose}=0$; 1.5 and 3.0 mol kg ⁻¹) fried at 140 °C.....	140
Figure III.5.5. Oil content ($F^{(t)}$) as a function of water loss ($W^{(0)}-W^{(t)}$) during frying at 140 °C for green papaya-blackberry juice chips.....	142
Figure III.5.6. Experimental frying kinetic at 140 °C for green papaya-blackberry juice chips formulated by osmotic dehydration with three concentrations of added sucrose ($m_{sucrose}=0, 1.5$ and 3.0 mol kg ⁻¹)	142
Figure III.5.7. Influence of thickness variation in green papaya-blackberry chips ($z \pm 20\%$) on the temperature profiles (core and surface) and kinetics of water content ($W^{(t)}$) and anthocyanin content ($A^{(t)}$) for chips fried at 140 °C.....	144
Figure III.5.8. Impact of frying temperature (120 and 140 °C) on temperature profiles (core and surface) and kinetics of water content ($W^{(t)}$) and anthocyanin content ($A^{(t)}$) for green papaya-blackberry chips impregnated at $m_{sucrose}=1.5$ mol kg ⁻¹	145
Figure III.5.9. Impact of kinetic parameters (E_a and k_{ref}) variation on the anthocyanin	

degradation kinetics of green papaya chips formulated at $m_{sucrose}=1.5 \text{ mol kg}^{-1}$ and fried at 140°C	146
Figure III.5.10. Anthocyanin degradation kinetics and temperature profiles in two positions of the geometry (core and surface) during frying at 140°C for green papaya-blackberry chips formulated at $m_{sucrose}=1.5 \text{ mol kg}^{-1}$	147
Figure III.5.11. Simulated anthocyanin degradation kinetics during frying at 140°C for green papaya-blackberry chips formulated at $m_{sucrose}=1.5 \text{ mol kg}^{-1}$ (b). Simulations performed at fixed reaction rate (k_{ref}) for six different water activities, and at variable k_{ref} according to chips dehydration (a).	148
Figure III.5.12. Coupling between osmotic dehydration ($m_{sucrose}$ from 0.0 to 3.0 mol kg^{-1}) and frying operation for green papaya-blackberry chips. (a) hydro-thermal path followed by each impregnated product and (b) anthocyanin degradation kinetic during frying at 140°C . (c) The initial water activity of products and the frying time required to reach a water content of 0.07 kg kg^{-1} NFDB. (d) Average anthocyanin content ($A^{(t)}$) and reduced anthocyanin content ($A^{(t)}/A^{(0)}$) at the end of frying.	149
Figure IV.1. Profils de température au sein de la cellule pour le système jus de mûre-sable de Fontainebleau à différentes activités de l'eau et pour le jus de mûre (a_w 0,99).	155
Figure IV.2. Corrélation de deux méthodes de quantification des anthocyanes en jus de mûre reconstitué: CLHP et la méthode du différentiel du pH ($R = 0,98$).	157
Figure IV.3. Cinétiques de la teneur réduite des anthocyanes et des polyphénols totaux, et évolution de la capacité antioxydante du jus de mûre à 100 et 180°C	157
Figure IV.4. Graphique d'Arrhenius de la constante de réaction pour la dégradation thermique des anthocyanes (100 à 140°C) dans le jus de mûre déterminé par la méthode traditionnelle (isotherme) et la méthode non-isotherme.	159
Figure IV.5. Teneur en anthocyanes, avant et après un traitement thermique (200 s à 140°C), dans le jus de mûre à trois différentes dilutions.	160
Figure IV.6. Teneur réduite en anthocyanes ($A^{(t)}/A^{(0)}$) après traitement thermique (160°C) valeurs expérimentales et prédites par le modèle en milieu liquide (jus de mûre), dans le système jus de mûre-sable de Fontainebleau à différentes activités de l'eau.	161
Figure IV.7. Relation entre les constantes de réaction de dégradation des anthocyanes (k_A et k_{ref}) et l'activité de l'eau (a_w) du système jus de mûre-sable traité à 100 – 140°C	

Courbe d'Arrhenius décrivant la dépendance en température de k_A à quatre activités de l'eau (a_w 0,34, 0,76, 0,95 et 0,99) pour l'approche homogène (a) et hétérogène (b). Modèle empirique décrivant k_{ref} en fonction de l' a_w , avec l'isotherme de sorption à 25 °C, pour l'analyse homogène (c) et hétérogène (d). Les barres représentent les intervalles de confiance à 95 %.	163
Figure IV.8. Coefficients de variation des paramètres cinétiques (E_a et k_{ref}) obtenus pour les trois modèles cinétiques développés pour la dégradation des anthocyanes à haute température	165
Figure IV.9. Teneur réduite en anthocyanes après traitement thermique (150 s à 180 °C) valeurs expérimentales et prédites par le modèle en milieu liquide, dans le jus de mûre à différentes teneurs en oxygène dissous. *Jus dégazé par bullage d'argon.	168
Figure IV.10. Représentation de la constante de réaction à 120 °C de la dégradation des anthocyanes en fonction de l'activité de l'eau ($k_{ref}=f(a_w)$), de la teneur en eau en base humide ($k_{ref}=f(W_{MF})$) et en base sèche ($k_{ref}=f(W_{MS})$).	169
Figure IV.11. Teneur en anthocyanes, avant et après un traitement thermique (180 s à 140 °C), dans le jus de mûre formulé à trois teneurs en saccharose ajouté (a_w 0,99 à 0,0 kg kg ⁻¹ ; a_w 0,97 à 0,25 kg kg ⁻¹ ; a_w 0,95 à 0,4 kg kg ⁻¹)	171
Figure IV.12. Schéma du procédé d'obtention des tranches de papaye verte-jus de mûre formulées par DII et stérilisées, suivant les variables opératoires et les caractéristiques des produits à la sortie de chaque opération (W , S , A et a_w sont respectivement la teneur en eau, en sucre, en anthocyanes et l'activité de l'eau).	174
Figure IV.13. Schéma du procédé d'obtention des chips de papaye verte-jus de mûre formulées par DII avec les variables et les caractéristiques des produits à la sortie de chaque opération.	175
Figure IV.14. Simulation des trajectoires thermo-hydriques et cinétiques de dégradation des anthocyanes au cours du traitement thermique de friture (cœur) de produits à trois différentes teneurs en eau initiales	176
Figure IV.15. Teneur en huile ($F^{(t)}$) en fonction de la perte en eau ($W^{(0)}-W^{(t)}$) au cours de la friture à 140 °C de chips de papaye verte imprégnées de jus de mûre par DII.	177

Liste des Abréviations

$A^{(t)}$ et $A^{(0)}$	Teneur en anthocyanes totales au temps t et $t = 0$	g L^{-1} $\text{mg } 100\text{g}^{-1}$
AG	Gain en anthocyanes	mg CGE kg^{-1}
a_w	Activité de l'eau à 25 °C	Adimensionnel
$B^{(t)}$ et $B^{(0)}$	Brunissement non enzymatique au temps t et $t=0$	Adimensionnel
B^∞	Brunissement non enzymatique au temps $t = \infty$	Adimensionnel
c	Capacité thermique massique	$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
E_a	Énergie d'activation apparente	J mol^{-1}
h_{oil}	Coefficient de transfert thermique	$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$
K	Constante de corrélation de l'équation de Norrish	Adimensionnel
k	Conductivité thermique	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$
k_X	Constante de réaction de $X^{(t)}$	s^{-1}
k_{Xref}	Constante de réaction de $X^{(t)}$ à température de référence	s^{-1}
$m_{\text{saccharose}}$ ou m_{sucrose}	Molalité du saccharose ajouté	mol kg^{-1}
$m^{(t)}$ et $m^{(0)}$	Masse d'échantillon au temps t et $t = 0$	kg
MM	Masse moléculaire	g mol^{-1}
\vec{n}	Vecteur normal unitaire	m
ρ	Masse volumique	kg m^{-3}
R	Constante des gaz parfaits	$8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
R_T	Résistance thermique	$\text{m}^2 \text{K W}^{-1}$
SG	Gain en sucre	kg kg^{-1}
$S^{(t)}$ et $S^{(0)}$	Teneur en saccharose à l'instant t et $t = 0$	kg kg^{-1}
δ_T	Épaisseur de la couche limite thermique	m
T	Température	K
T_{DII}	Température de traitement osmotique	$^\circ\text{C}$
T^∞	Température de l'huile de friture	$^\circ\text{C}$
T_{ref}	Température de référence	K
$T^{(t)}$ ou $T^{(0)}$	Température à l'instant t et $t = 0$	$^\circ\text{C}$
t	Temps	s

$t_{transition}$	Temps de transition entre bains	s
WL	Perte en eau	kg kg ⁻¹
$W^{(t)}$ et $W^{(0)}$	Teneur en eau au temps t et $t = 0$	kg kg ⁻¹
X_w et X_s	Fractions molaires de l'eau et saccharose	mol mol ⁻¹
$X^{(t)}$	$A^{(t)}$ ou $(B^{(t)} - B^\infty)$ au temps t	
BNE ou NEB	Brunissement non enzymatique	
CGE	Cyanidine 3-glucoside équivalente	
CLHP ou HPLC	Chromatographie liquide haute performance	
DII	Déshydratation-imprégnation par immersion	
MF ou WB	Matière fraîche	
MS ou DB	Matière sèche	
MSNH ou NFDB	Matière sèche non huileuse	
PV ou GP	Papaye verte	
PT	Polyphénols totaux	
ORAC	« <i>Oxygen Radical Absorbance Capacity</i> »	

Chapitre I : Introduction générale

La couleur des produits alimentaires est l'une des enjeux majeurs de l'industrie alimentaire. D'une certaine manière, la couleur peut agir comme une « empreinte » d'un produit alimentaire, étant liée à son goût et en même temps permet d'évaluer sa qualité globale. La couleur est également le premier attribut à être perçu dans les aliments et les boissons et est généralement corrélée positivement avec les indices de qualité par le consommateur (Mateus et Freitas, 2009). L'utilisation d'additifs synthétiques est de moins en moins populaire parmi les consommateurs, en particulier pour des raisons psychologiques, du fait que le consommateur associe aisément les colorants naturels à des bénéfices pour la santé, et les colorants synthétiques aux problèmes de toxicité et d'allergie. En outre, les colorants synthétiques couramment utilisés dans l'industrie alimentaire sont suspectés de provoquer des effets indésirables comportementaux et neurologiques (McCann *et al.*, 2007). Par conséquent, le remplacement des colorants synthétiques par des colorants naturels est devenu un enjeu majeur au cours des dernières années. Les pigments à partir de sources naturelles peuvent afficher un large éventail de couleurs et sont généralement sûrs. Parmi ces pigments répandus dans la nature, les anthocyanes ont un rôle crucial lorsqu'il s'agit de colorants naturels (He et Giusti, 2010).

Les anthocyanes constituent le plus grand et probablement le groupe le plus important de pigments naturels hydrosolubles. Ils appartiennent à un grand groupe de composés poly-phénoliques nommé flavonoïdes, qui sont des métabolites secondaires synthétisés par les plantes. À ce jour, il y a eu plus de 635 anthocyanes identifiés dans la nature, et un tel groupe hétérogène permet d'obtenir des couleurs du rose au rouge et du violet au bleu foncé dans une grande variété de légumes, céréales, fleurs et fruits, comme les baies (Giusti et Jin, 2007). Parmi les baies, les mûres tropicales (*R. adenotrichus*) sont une bonne source d'anthocyanes, en particulier la cyanidine 3-glucoside (Acosta-Montoya *et al.*, 2010; Mertz *et al.*, 2007). Outre ses propriétés en tant que colorant, les anthocyanes ont récemment attiré l'attention grâce à leurs bénéfices potentiels pour la santé. Basé sur de nombreuses études cellulaires, en modèles animaux, et des essais cliniques chez les humains, il a été suggéré que les anthocyanes présentent des propriétés anti-inflammatoires, anti-cancérigènes, de prévention des maladies cardiovasculaires (Basu *et al.*, 2010), et de contrôle de l'obésité et de réduction du diabète. Ces propriétés sont probablement toutes associées plus ou moins avec leur

propriétés antioxydantes élevées (He et Giusti, 2010).

Globalement, les anthocyanes sont des composés naturels intéressants pour une utilisation comme colorants alimentaires, car ils peuvent présenter un large éventail de couleurs attrayantes, ils sont solubles dans l'eau et ont des bénéfices potentiels pour la santé (Mateus et Freitas, 2009). Néanmoins, l'utilisation de ces pigments dans les aliments est entravée par sa faible stabilité, qui est affectée par des facteurs physiques et chimiques telles que la température, le pH, la lumière, les solvants et la structure des pigments, ainsi que les variables thermodynamiques intervenant lors des procédés de transformation et du stockage des aliments (Mercadante et Bobbio, 2008).

Les procédés de conservation des aliments impliquent généralement l'utilisation de traitements thermiques à haute température (60 à 150 °C) afin de préserver efficacement les aliments et de fournir les propriétés sensorielles souhaitables. Par ailleurs, l'intensité et la durée du traitement thermique ont une influence négative sur la stabilité de la plupart des molécules bioactives d'intérêt pour les produits alimentaires sains. C'est le cas des anthocyanes que peuvent être facilement dégradées pendant les traitements thermiques à haute température, ce qui a un impact considérable sur la couleur et affecte les propriétés nutritionnelles et fonctionnelles de l'aliment (Patras *et al.*, 2010). La dégradation des anthocyanes au cours du traitement doit être minimisée afin de préserver la qualité des aliments (Sadilova *et al.*, 2006).

L'effet des traitements thermiques à haute température sur la dégradation des anthocyanes a été étudié par plusieurs auteurs (Cao *et al.*, 2009; Cemeroglu *et al.*, 1994; Cisse *et al.*, 2009; Debicki-Pospisil *et al.*, 1983; Harbourne *et al.*, 2008; Hillmann *et al.*, 2011; Kechinski *et al.*, 2010; Kirca *et al.*, 2007; Mishra *et al.*, 2008; Reyes et Cisneros-Zevallos, 2007; Wang et Xu, 2007; Yang *et al.*, 2008) lesquels ont déterminé les paramètres cinétiques (l'énergie d'activation et la constante de vitesse de réaction) pour une grande variété de produits riches en anthocyanes (**Tableau I.1**). Les paramètres ont été obtenus suivant des cinétiques de premier ordre et en modélisant la dépendance de la température selon l'équation d'Arrhenius. La plupart des études ont été réalisées à des températures inférieures à 100 °C, ce qui permet de les assimiler à des traitements isothermes. Cependant, certaines opérations thermiques pour les produits alimentaires riches en anthocyanes impliquent des températures supérieures à 100 °C ; par exemple, la friture sous vide des pommes de terre bleues (Da Silva et Moreira, 2008), la stérilisation de la pulpe de raisin (Mishra *et al.*, 2008), l'extrusion de farine de maïs avec des anthocyanes de myrtille et de raisins pour les céréales de petit déjeuner (Camire *et al.*,

2002), et le séchage par atomisation de pulpe d'açaí (Tonon *et al.*, 2008). Peu de données cinétiques obtenues à des températures plus élevées ont été publiées (Buckow *et al.*, 2010; Harbourne *et al.*, 2008; Mishra *et al.*, 2008; Verbeyst *et al.*, 2011).

Tableau I.1. Données publiées pour les paramètres cinétiques (énergie d'activation E_a et constante de réaction k) de la dégradation thermique des anthocyanes à hautes températures ($>60^\circ\text{C}$) de certains produits

Référence	Produit	Température range ($^\circ\text{C}$)	E_a ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	k ($\times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$)
(Verbeyst <i>et al.</i> , 2011)	Framboises ($p=0,1 \text{ MPa}$)	90–130	75,3 \pm 2,5	82–927
(Buckow <i>et al.</i> , 2010)	Jus de myrtille ($p=0,1 \text{ MPa}$)	40–121	84,9 \pm 1,7	1–1995
(Harbourne <i>et al.</i> , 2008)	Jus de cassis	4–140	81 \pm 3	0,04–2765
(Mishra <i>et al.</i> , 2008)	Pulpe de raisin	126.7	65 \pm 33	2382 \pm 100
(Hillmann <i>et al.</i> , 2011)	Jus de raisin (15,5 °Brix)	70–90	72,74	9–37
(Kechinski <i>et al.</i> , 2010)	Jus de myrtille	40–80	80,42	1,1–37,6
(Cisse <i>et al.</i> , 2009)	Jus d'orange sanguine	30–90	66,0	14,6–166,0
	Jus de mûre		37,0	8,1–74,8
	Extrait d'Hibiscus		51,1	2,9–75,1
(Cao <i>et al.</i> , 2009)	Orange sanguine	70–90		
	cyanidine 3-glucoside		75,4	14,8–63,3
	cyanidine 3-(6"-malonyl) glucoside		79,5	10,3–47,8
(Yang <i>et al.</i> , 2008)	Maïs violet (pH 4)	70–90	18,3	16,6–25,7
(Wang et Xu, 2007)	Jus de mûre (8,9 °Brix)	60–90	58,9	11,5–65,7
(Reyes et Cisneros-Zevallos, 2007)	Pomme de terre violette	25–98	72,5	0,19–90,5
	Pomme de terre rouge		66,7	0,08–20,1
	Raisin		75,0	0,17–79,2
	Carotte violette		81,3	0,03–27,9
(Kirca <i>et al.</i> , 2007)	Carotte noire (pH 2,5)	70–90	78,1	7,7–34,5
(Cemeroglu <i>et al.</i> , 1994)	Jus de griotte (15°Brix)	50–80	68,5	1,1–9,4
(Debicki-Pospisil <i>et al.</i> , 1983)	Jus de mûre (JM)	24–70	61,8	0,7–196,4
	JM + HMF ^a		54,6	1,2–232,5
	JM + Furfural		52,9	1,3–246,4

Il existe relativement peu d'informations sur les mécanismes de dégradation des anthocyanes à haute température, excepté que la dégradation est principalement causée par l'oxydation et le clivage de liaisons covalentes (Patras *et al.*, 2010). Adams (1973) a

proposé que l'hydrolyse de la liaison glucosidique et la formation de l'aglycone sont les étapes initiales de la dégradation de la cyanidine 3-glucoside dans une solution aqueuse acidifiée à 100 °C. D'autres auteurs ont également suggéré que la dégradation thermique du 3,5-malvidine diglucoside à 100 °C commence par l'hydrolyse des liaisons glucosidiques, qui déstabilise l'aglycone et conduit à l'ouverture de l'anneau du pyrylium et par conséquent, la formation d'une chalcone (Piffaut *et al.*, 1994). Étant donné que la dégradation thermique est supposée être une réaction hydrolytique, la disponibilité en eau est considérée comme essentielle pour la dégradation des anthocyanes (Erlandson et Wrolstad, 1972).

La plupart des traitements à des températures supérieures à 100 °C sont inévitablement couplés à des phénomènes de transfert de matière, quand l'eau présente dans l'aliment s'évapore pendant le traitement thermique. Ces pertes en eau entraînent des modifications de la teneur en eau et de l'activité de l'eau du produit traité. L'effet de l'activité de l'eau sur la dégradation des anthocyanes a été étudié par plusieurs auteurs dans des systèmes modèles et produits réels. Ces études ont indiqué que les anthocyanes se dégradent plus rapidement lorsque l'activité de l'eau s'accroît (Bronum-Hansen et Flink, 1985; Erlandson et Wrolstad, 1972; Garzón et Wrolstad, 2001; Gradinaru *et al.*, 2003; Lai *et al.*, 2009; Thakur et Arya, 1989) confirmant une réaction hydrolytique. Néanmoins, aucune de ces études n'a été réalisée à des températures supérieures à 100 °C et, dans certains cas, elles ont été effectuées sur solutions modèles sans sucre. C'est pourquoi, il est important d'évaluer l'effet combiné de la température ($T > 100$ °C) et de l'activité de l'eau sur la dégradation des anthocyanes dans des produits réels.

En plus de la dégradation des anthocyanes, les fruits (contenant des sucres), tels que les mûres, subissent des réactions de brunissement non-enzymatique à haute température. Le brunissement non-enzymatique se réfère à l'obscurcissement d'un produit alimentaire en raison de toute réaction qui ne résulte pas de l'activité enzymatique ; il est principalement associée à des réactions de dégradation des glucides, tels que la caramélisation et les réactions de Maillard (Quintas *et al.*, 2007). Les réactions de Maillard sont initiées principalement par la condensation d'un groupe aldéhyde et amine, alors que la caramélisation se réfère plutôt à des réactions seulement entre glucides exposés à des températures élevées (BeMiller et Whistler, 1996).

Parmi les traitements thermiques à haute température, la friture est un procédé largement utilisé pour l'élaboration de « snacks ». La simplicité d'application de la friture, son rendement énergétique élevé, sa courte durée et la facilité de préparation de

l'aliment, ont permis le développement de ce procédé de transformation des aliments à travers le monde. L'opération de friture génère des produits complexes du point de vue sensoriel avec une texture croustillante, des saveurs et arômes riches très appréciés par les consommateurs. La qualité finale du produit frit résulte du couplage spécifique et irréductible entre des transferts d'énergie, de matière, des transformations et des réactions comme la dégradation des anthocyanes (Bassama, 2011). Un autre traitement thermique à haute température est la stérilisation thermique, qui est la technique la plus courante utilisée pour la conservation des aliments. Le concept de stérilisation implique l'application d'un traitement thermique à haute température pendant un temps suffisamment long pour détruire les microorganismes qui concernent la santé publique et l'altération des aliments (Awuah *et al.*, 2007).

Dans la présente étude le développement de deux produits à base de mûres tropicales (*R.adenotrichus*), a été réalisée par imprégnation d'une matrice pecto-cellulosique (papaye verte) avec une solution osmotique (jus de mûre–saccharose) par déshydratation-imprégnation par immersion (DII) et suivie d'une opération de stérilisation ou de friture. La papaye verte a été utilisée traditionnellement en Amérique Latine pour la production de fruits confits (Francis, 1994). La texture ferme et le goût neutre de la papaye verte permettent d'obtenir une matrice neutre pour l'imprégnation par des colorants artificiels ou naturels, y compris le jus de mûre. L'incorporation des anthocyanes dans la matrice de papaye verte peut être obtenue par DII, en plongeant les fruits dans une solution hypertonique qui contient le jus de mûre. Pendant la DII le produit est en contact avec une solution à faible activité de l'eau dans laquelle un transfert de matière à contre-courant est établi: l'eau est transférée du produit à la solution, et dans la direction opposée, les solutés présents dans la solution osmotique sont incorporés dans la matrice alimentaire (Shi et Le Maguer, 2002).

La formulation d'un aliment en anthocyanes par l'opération de DII aboutit à des produits à humidités intermédiaires ($a_w > 0,94$) instables microbiologiquement qui nécessitent un traitement ultérieur. La stérilisation et la friture sont les deux opérations proposées dans cette étude, pour stabiliser le produit par effet thermique associé ou non à la réduction de l' a_w . Dans le cas de la stérilisation pour des matrices végétales ($\text{pH} > 4,5$), telle que la papaye verte préalablement blanchie avant la DII, l'objectif est d'attendre une valeur stérilisatrice $F_0=2,8$ min ($T_{ref}=121,1$ °C, $z=10$ °C) pour garantir l'innocuité sanitaire. Quand à l'opération de friture, la baisse de l'activité de l'eau des chips proche de a_w 0,4 garantie la stabilité à température ambiante.

Outre la finalité de créer des nouveaux produits à base de jus de mûre, l'objectif de ce travail est d'évaluer l'impact des opérations thermiques à hautes températures sur la dégradation des anthocyanes par la caractérisation et modélisation des cinétiques réactionnelles. Ainsi, les questions de recherche soulevées se déclinent en trois points :

- Quel est le comportement des anthocyanes à hautes températures sur des domaines larges d'activité de l'eau ?
- Quel est l'impact des opérations unitaires (par exemple DII, stérilisation et friture) sur le devenir des anthocyanes ?
- Comment optimiser l'association des opérations unitaires (par exemple DII-stérilisation et DII-friture) vis-à-vis des composés d'intérêt ?

Pour répondre à ces questions, des méthodes expérimentales et de modélisation ont été développées afin de suivre les cinétiques réactionnelles et les phénomènes de transferts mis en jeu. La rédaction de ce document s'organise autour de cinq articles scientifiques (1 publié, 1 accepté, 2 soumis et 1 en préparation) qui correspondent chacun aux étapes suivies pour atteindre l'objectif général de l'étude, tel qu'il est décrit dans la **Figure I.1**.

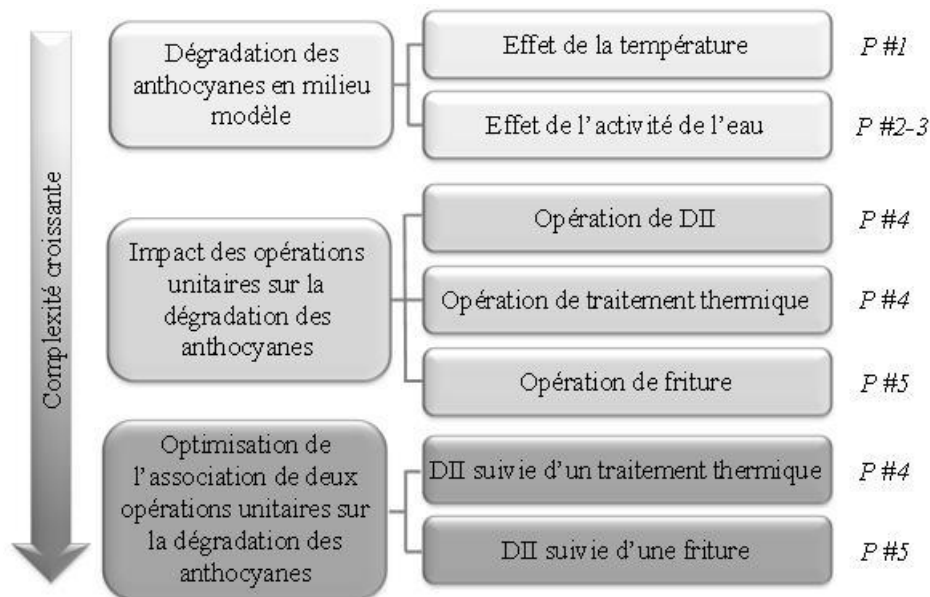


Figure I.1. Schéma des étapes cette étude et distribution des publications (P)

Cette étude propose dans un premier temps une analyse cinétique de la dégradation des anthocyanes et brunissement non-enzymatique en milieu liquide (jus de mûre reconstitué) (Chapitre III, Publication #1) ; puis en milieu modèle bi-phasique (jus de mûre-sable de Fontainebleau) afin d'évaluer l'impact d'une réduction de l'activité de

l'eau sur la dégradation des anthocyanes à très hautes températures (100–140 °C) en système fermé. Pour cette analyse, deux démarches ont été présentées : une première où l'homogénéité du champ de température a été supposée au sein d'un réacteur (Chapitre III, Publication #2), et la seconde analyse, a pris en compte l'hétérogénéité du champ de température à l'aide d'un modèle en 3D de la cellule de traitement thermique (Chapitre III, Publication #3). Dans une seconde partie, l'impact de trois opérations unitaires (DII, traitement thermique et friture) sur le devenir des anthocyanes sera analysée et évaluera l'impact des processus de transfert d'énergie avec ou sans transfert de matière (eau, sucre et huile) impliqués dans la dégradation des anthocyanes. Enfin, une dernière partie proposera des règles de conduite de deux procédés associant chacun deux opérations unitaires, une opération de formulation (DII) et un traitement à très haute température (Stérilisation (Chapitre III, Publication #4) et friture (Chapitre III, Publication #5) afin de privilégier la conservation des anthocyanes sur des produits réels à base de papaye verte.

Chapitre II : Matériels et Méthodes

L'étude de l'impact des opérations thermiques agroalimentaires à hautes températures sur la dégradation des anthocyanes a été réalisée avec des aliments modèles et des produits réels. Les expérimentations ont été effectuées dans différents systèmes : dans le premier cas, il s'agissait d'un milieu liquide contenant les composés d'intérêt (jus de mûre reconstitué) ; dans le deuxième cas, la matrice était constituée par un milieu solide modèle (jus de mûre-sable de Fontainebleau lyophilisé et réhydraté) ; finalement dans le troisième cas, il s'agissait d'un produit réel (chips de papaye verte imprégnées de jus de mûre) qui a été formulé par déshydratation-imprégnation par immersion (DII). Ce chapitre récapitule les protocoles de préparation des différents échantillons (aliments modèles et réels) et présente le détail des méthodes d'analyses physico-chimiques ainsi et l'exploitation des résultats afin de réaliser la caractérisation et la modélisation des cinétiques réactionnelles.

1 Matériels

1.1 Matières premières et produits chimiques

Les mûres (*Rubus adenotrichus*) ont été récoltées dans la région de Cartago au Costa-Rica (à 1500 m d'altitude) et congelées à -10°C . Les mûres congelées ont été décongelées après 24 h à 5°C et pressées à l'aide d'une presse hydraulique discontinue (OTC 25 ton H-Frame Shop Press, série Y125, Owatonna, MN) pour obtenir un jus à faible turbidité ($88 \pm 3 \text{ g kg}^{-1}$ TSS). Le jus a été ensuite lyophilisé et emballé sous vide en sachets aluminisés, et conservés congelés à -18°C . Le jus de mûre pressé avec une concentration initiale d'anthocyanes de $A^{(0)}=625 \pm 18 \text{ mg kg}^{-1}$ de jus (exprimé en équivalents de cyanidine 3-glucoside) et une teneur en eau initiale de $W^{(0)}=0,92 \pm 0,01 \text{ kg kg}^{-1}$ de jus, présentait le suivant profil en sucres : $117 \pm 7 \text{ g kg}^{-1}$ de matière sèche du fruit (MS) de glucose, $104 \pm 8 \text{ g kg}^{-1}$ MS du fruit de fructose. Le saccharose n'a pas été détecté ($\leq 0,5 \text{ g kg}^{-1}$ MS du fruit).

La papaye verte (*Carica papaya L.*) d'une variété autochtone a été récoltée en début de maturité (chair et graines blanches) dans la région de Puntarenas au Costa-Rica. La composition physico-chimique des fruits est donnée dans le **Tableau II.1**.

Tableau II.1. Caractérisation physico-chimique de la mûre (*Rubus adenotrichus*) et papaye verte (*Carica papaya*) fraîches.

Paramètre	Mûre (<i>Rubus adenotrichus</i>) ^a	Papaye verte (<i>Carica papaya</i>) ^b
Teneur en eau (mg g ⁻¹ fruit MF)	851 ± 3	881 ± 7
Protéines (mg g ⁻¹ fruit MS)	59 ± 3	34 ± 6
Lipides (mg g ⁻¹ fruit MS)	22 ± 2	9 ± 4
Cendres (mg g ⁻¹ fruit MS)	31 ± 2	65 ± 8
Fibre diététique (mg g ⁻¹ fruit MS)	432 ± 22	105 ± 6
Glucides (mg g ⁻¹ fruit MS)	474 ± 15	787 ± 42
pH	2,5 ± 0,1	5,4 ± 0,3
Anthocyanes totales (mg CGE g ⁻¹ MS)	5.2 ± 0.6	–
Polyphénols totaux (mg GAE g ⁻¹ MS)	35 ± 1	1,7 ± 0,2
ORAC (μmol TE g ⁻¹ MS)	432 ± 30	> 1

^a Source : (Acosta-Montoya *et al.*, 2010); ^b Source : (Mahattanatawee *et al.*, 2006) et (Bari *et al.*, 2006) ;

MF : matière fraîche, MS : matière sèche.

Le saccharose utilisé comme agent osmotique, de qualité alimentaire a été acheté dans un supermarché local. Le sable de Fontainebleau (99,8 % de SiO₂, VWR International SAS, Fontenay-sous-Bois, France) a été utilisé pour préparer le système modèle à faible teneur en eau. Les produits chimiques utilisés sont les suivants : l'acétone et l'acétonitrile de qualité HPLC de JT Baker Inc. (Phillipsburg, New Jersey, USA) et l'acide formique à 96 % de Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, Etats-Unis).

1.2 Préparation du jus de mûre reconstitué

Le jus de mûre lyophilisé a été reconstitué par dilution à 10 g·100 ml⁻¹ avec de l'eau distillée, et homogénéisé à 1800 rpm pendant 30 min à l'aide d'un agitateur vibrant (Heidolph® MultiReax, Schwabach, Allemagne). Le jus a été dégazé, avant le traitement thermique, par bullage d'argon pendant 10 min jusqu'à ce que la concentration en oxygène dissous soit inférieure à 1 mg L⁻¹. La concentration a été déterminée à l'aide d'un oxymètre avec une sonde CellOx 325 (MultiLine P3 pH/Oxymètre, WTW, Weilheim, Allemagne).

1.3 Préparation du système jus de mûre – sable de Fontainebleau

Le jus de mûre reconstitué et le sable de Fontainebleau préalablement séché (99,8 % de SiO_2 , VWR International SAS, Fontenay-sous-Bois, France) ont été mélangés dans un ratio en matière sèche de 1:9 (m/m). Le mélange a été lyophilisé à l'aide d'un lyophilisateur Cryo (Cryonext, Saint Gely du Fesc, France). La poudre obtenue a été homogénéisée dans un broyeur à billes (Dangoumill 300, Prolabo, Paris, France) à l'azote liquide afin de prévenir la dégradation des composés d'intérêt. La poudre lyophilisée a été stockée dans des récipients en plastique protégés de la lumière à 25 °C et maintenus sous vide afin d'éviter toute adsorption d'eau.

1.4 Préparation des échantillons à différentes activités de l'eau

Les échantillons à trois activités de l'eau différentes de 0,34, 0,76 et 0,95 à 25 °C (**Figure II.1**) ont été préparés par réhydratation du système jus de mûre–sable de Fontainebleau d'après le protocole établi pour la courbe de sorption (cf. Section 3.2.6). À la fin de la préparation, les échantillons ont présentés presque la même concentration en solutés réactifs ($51 \pm 4 \text{ mg} \cdot 100\text{g}^{-1}$ d'anthocyanes MF). Les activités de l'eau des échantillons à 25 °C ont été déterminées à l'aide d'un instrument de mesure du point de rosée (cf. Section 3.2.5). Pour chaque préparation, un contrôle de la teneur en eau et de l'activité de l'eau a été effectué avant le traitement thermique.

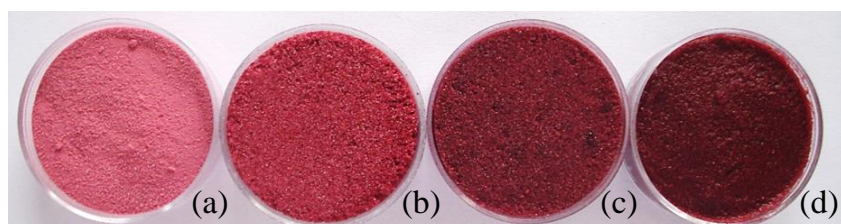


Figure II.1. L'aspect des produits avant le traitement thermique. L'échantillon de jus de mûre et sable lyophilisé (a) et à a_w de 0,34 (b), 0,76 (c) et 0,95 (d)

2 Equipements et protocoles de traitement

2.1 Traitement thermique en réacteur fermé

2.1.1 Le réacteur fermé

Un réacteur a été mis au point afin de réaliser les traitements thermiques en milieu modèle. Il consiste en une cellule hermétique en acier inoxydable (type 316) ayant un diamètre interne de 50 mm et une hauteur interne de 7 mm, ce qui lui confère une capacité de 10 mL. Afin d'améliorer l'homogénéité du chauffage, la cellule est subdivisée en huit compartiments par des ailettes fines et radiales de 1 mm d'épaisseur (**Figure II.2**).

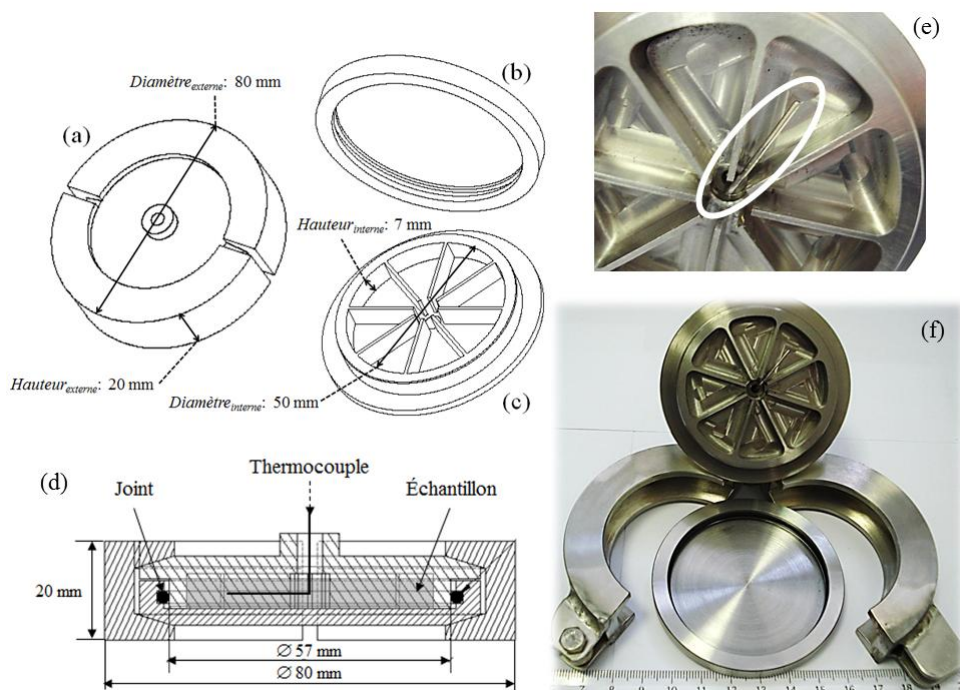


Figure II.2. Cellule de traitement thermique. Schéma de la cellule : (a) Ensemble général, (b) couvercle, (c) coupelle avec des ailettes, (d) vue latérale de l'ensemble ; (e) position du thermocouple et (f) vue générale de la cellule.

Le thermocouple a été connecté à une centrale d'acquisition de données (ALMEMO[®] 2290–8 V5, Ahlborn, Holzkirchen, Allemagne). Le thermocouple de la cellule d'essais a été calibré dans un bain d'huile grâce à une sonde de température Pt 100 (Heidolph[®] Instruments, Schwabach, Allemagne) et toutes les températures mesurées ont été corrigées. L'étanchéité de la cellule a été assurée par un joint, prévenant ainsi tout transfert de matière (eau et huile) qui pourrait interférer avec les réactions ayant lieu dans la cellule.

2.1.2 *Traitement thermique en cellule*

Le traitement thermique s'est fait par l'immersion consécutive de la cellule dans deux bains d'huile thermostatés. Le premier, ayant une capacité de 5 L (CC 304B, Huber Kältemaschinenbau, Offenberg, Allemagne), rempli d'huile de silicone (thermofluide P20.275.50, Huber Kältemaschinenbau, Offenberg, Allemagne), a été maintenu à très haute température (250 °C) afin d'assurer une montée rapide de la température dans la cellule. Le second bain, une friteuse d'un volume de 8 L d'huile d'oléine de palme, a été maintenu à la température du traitement (100 °C–180 °C) grâce à une sonde de température Pt 100 reliée à un régulateur PID. Le passage de la cellule du premier bain vers le second s'est fait en moins de 3 s. Le premier bain était agité par une pompe réglable maintenue à 3500 rpm, tandis que le second a été agité à 1200 rpm grâce à un agitateur muni de deux turbines de type Rushton (IKA–Werke, Staufen, Allemagne). L'agitation a assuré la turbulence de l'huile afin d'homogénéiser le champ de température. Quand le réacteur était immergé dans le premier bain, la température du bain ne diminuait pas de plus de 5 °C. La cellule a été maintenue immergée par l'intermédiaire d'un fil en aluminium. Les temps de traitement ont été variables selon les échantillons. Après chaque traitement thermique, la cellule a été immédiatement refroidie dans un bain d'eau à 5 °C puis séchée dans une serviette en papier. L'échantillon a été ensuite retiré du réacteur, puis conservé à –18 °C avant analyses.

2.2 *Traitement de papaye verte par DII*

L'élaboration de disques de papaye verte formulés par une solution de jus de mûre a été effectuée d'après la procédure décrite sur la **Figure II.3**. La papaye verte a été choisie comme support d'imprégnation en raison de sa texture ferme et son goût neutre conférés par sa teneur élevée en fibre alimentaire et pectine (Mahattanatawee *et al.*, 2006). En outre, la faible teneur en solides solubles la rend appropriée pour la formulation. Le jus de mûre (*Rubus adenotrichus*) a été choisi comme une source de composés phénoliques (Acosta-Montoya *et al.*, 2010; Mertz *et al.*, 2007).

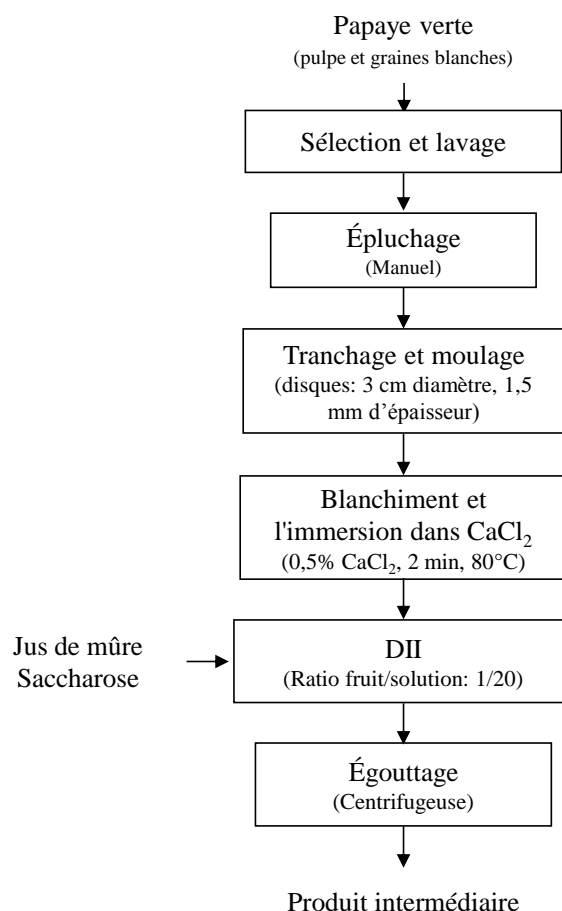


Figure II.3. Processus d'élaboration du produit intermédiaire par déshydratation-imprégnation par immersion (DII) de la papaye verte avec une solution de jus de mûre.

2.2.1 Déshydratation-imprégnation par immersion (DII)

Les solutions de DII ont été préparées en ajoutant une quantité spécifique de saccharose dans le jus de mûre afin d'obtenir des molalités de 0,0 à 3,0 mol kg⁻¹ d'eau. Un ratio fruit/solution de 1/20 (m/m) a été utilisé pour réduire l'effet de la dilution au cours du traitement osmotique (Lazarides *et al.*, 1999). La composition de la solution osmotique (jus de mûre–saccharose) a un double objectif, de formuler le produit en termes d'arôme, goût, couleur et teneur en composés phénoliques de la mûre et simultanément de déshydrater l'échantillon, afin d'élaborer un produit à humidité intermédiaire. Toutes les expériences ont été réalisées au sein de récipients en verre fermés dans un bain d'eau thermostaté avec agitation (Barnstead/Lab-Line, Dubuque, IA, États-Unis). Les essais ont été réalisés à des températures de 30 à 70 °C pour des durées d'immersion variables pour l'étude cinétique, et à un temps fixe (60 min) pour le plan d'expériences. Après 60 min les transferts de matière deviennent négligeables, car le produit est en équilibre avec la solution. Après le traitement, les disques ont été lavés

à l'eau pendant quelques secondes pour enlever l'excès de solution osmotique, puis égouttés et légèrement séchés avec du papier absorbant.

2.3 Friture de papaye verte formulée

Les chips ont été préparées à partir de disques de papaye verte traités par DII avec des solutions de jus de mûre à trois concentrations de saccharose différentes ($m_{\text{saccharose}}=0, 1,5 \text{ et } 3,0 \text{ mol kg}^{-1}$) pendant 30 min d'immersion à 50 °C. Le produit intermédiaire a été élaboré d'après la procédure décrite sur la **Figure II.3**. Ensuite, les disques imprégnés ont été frits dans un bain d'oléine de palme (friteuse Croydon, RJ, Brésil). La friteuse possède une résistance électrique immergée à 3 cm au-dessus du fond de la cuve pour chauffer l'huile. Le bain d'huile n'a pas été agité et la température de l'huile a été contrôlée par un régulateur PID numérique. Le ratio produits/huile a été de 1/40, pour éviter la chute de température au début de l'opération. Trente cinq disques ont été distribués uniformément dans un panier métallique avec une grille au-dessus pour les maintenir immergés à la même profondeur au cours de la friture. Le panier a été introduit dans le bain d'huile à 140 ± 2 °C pour des durées d'immersion variables. Après le traitement, les disques ont été égouttés et l'excès d'huile à la surface a été enlevé avec du papier absorbant.

Les cinétiques de friture à 140 °C ont été effectuées sur des disques de papaye verte imprégnés par traitements de DII avec trois solutions différentes de jus de mûre et saccharose ($m_{\text{saccharose}}=0, 1,5 \text{ et } 3,0 \text{ mol kg}^{-1}$). Les cinétiques de teneur en eau ($W^{(t)}$), teneur en huile ($F^{(t)}$) et teneur en anthocyanes ($A^{(t)}$) ont été obtenues expérimentalement afin d'évaluer le temps de friture nécessaire pour atteindre le même niveau de déshydratation ($W=0,07 \pm 0,01 \text{ kg kg}^{-1}$ BSNH).

2.4 Protocoles d'extraction

2.4.1 Protocole d'extraction des échantillons du jus de mûre reconstitué

Le jus traité a été centrifugé à 12 074×g pendant 10 min, en utilisant une centrifugeuse Sigma 1-15 Microfuge (Fisher Bioblock Scientific, Illkirch, France). L'échantillon a été ensuite filtré avec un filtre Minisart® SRP 25 (0,45 µm; Sartorius AG, Göttingen, Allemagne) pour séparer les solides en suspension formés pendant le chauffage. Les échantillons ont été analysés selon les dosages décrits dans les sections 3.1.1 et 3.1.3, pour les anthocyanes et le brunissement non-enzymatique, respectivement.

2.4.2 Protocole d'extraction des échantillons du système jus de mûre-sable

Cinq grammes de l'échantillon homogénéisé ont été extraits avec 45 mL d'eau distillée, et l'extraction a été effectuée en trois reprises. À chaque reprise, l'échantillon a été agité à 1800 rpm pendant 5 min à l'aide d'un agitateur vibrant (Heidolph® Multi Reax, Schwabach, Allemagne) puis il a été centrifugé à 8300×g pendant 10 min à 10 °C (centrifugeuse Allegra 21, Beckman Coulter, Brea, CA, Etats-Unis), et enfin le surnageant a été séparé jusqu'à l'obtention d'un résidu de sable incolore. L'extrait a ensuite été filtré en utilisant un filtre Minisart SRP 25 (0,45 µm; Sartorius AG, Göttingen, Allemagne) pour séparer les solides en suspension formés au cours du chauffage. Les extraits ont été analysés selon les méthodes décrites dans les sections 3.1.1 et 3.1.3 pour les anthocyanes et le brunissement non-enzymatique, respectivement.

2.4.3 Extraction des échantillons de papaye verte formulé par DII

10 g de l'échantillon imprégné ont été homogénéisés avec 40 mL d'une solution acétone/eau (7:3, v/v) et 10 mL d'acétone à l'aide d'un Ultraturrax (IKA, Staufen, Allemagne), puis extraits deux fois pendant 10 min avec 25 mL de solution acétone/eau (7:3, v/v) à l'aide d'un bain à ultrasons (Fisher Scientific, modèle FS60H, Pittsburgh, PA). L'extrait a été séparé par centrifugation à 5660×g pendant 10 min (IEC Multi-RF, modèle 120, Thermo IEC, Etats-Unis) et par filtration sur coton (pour éviter la rétention de pigments dans le papier filtre), suivie d'une concentration sous vide dans un évaporateur rotatif (Büchi 011 et 461, Suisse) pour éliminer l'acétone (à 40 °C). Les extraits ont été analysés selon la méthode décrite dans la section 3.1.2 pour le dosage d'anthocyanes par CLHP. La teneur en eau des disques imprégnés a été déterminée par

la méthode 3.1.4 et la teneur en sucres a été calculée en fonction d'un bilan de matière puisque aucun sucre n'est détecté dans la papaye verte (cf. section 1.1).

2.4.4 Protocole d'extraction des échantillons frits

La **Figure II.4** présente la procédure d'extraction d'huile à froid pour éviter la dégradation des composés d'intérêt et postérieurement l'extraction des anthocyanes dans l'échantillon délipidé.

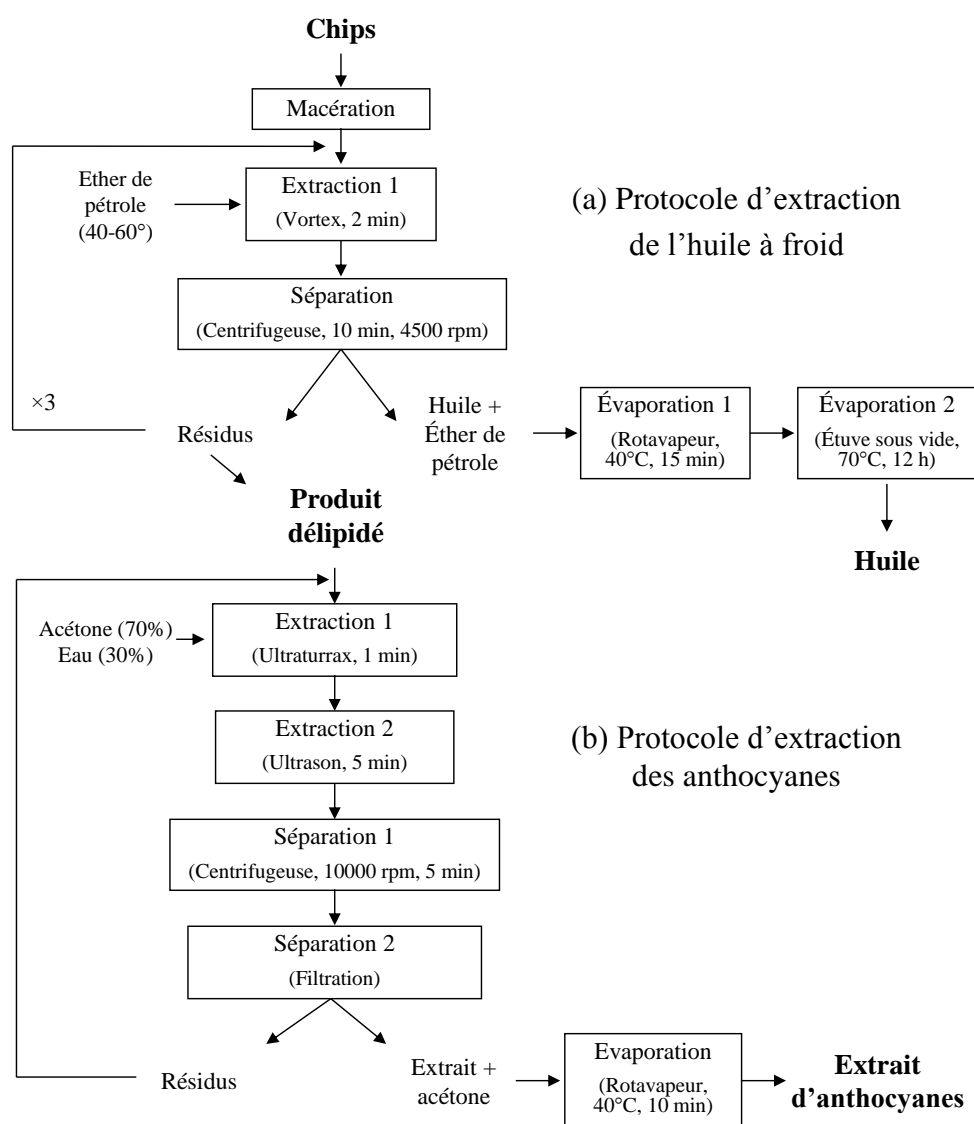


Figure II.4. Protocoles d'extraction d'huile dans les chips (a), et extraction des anthocyanes dans le produit délipidé (b).

6 g des chips préalablement homogénéisés ont été mélangés avec 150 mL éther de pétrole (40-60°) pour extraire les composés liposolubles par agitation pendant 2 min à

température ambiante, à l'aide d'un agitateur vortex à 2000 rpm (Vortex ZX-3, Velp Scientifica, Italie). L'échantillon a été centrifugé à 5660×g pendant 10 min (IEC Multi-RF, modèle 120, Thermo IEC, Etats-Unis), puis les phases ont été séparées. La procédure d'extraction a été répétée trois fois en ajoutant 50 mL de solution d'extraction sur les résidus solides et en séparant les composés solubles. L'éther de pétrole a été évaporé à l'aide d'un rotavapeur (Büchi 011 et 461, Suisse) à 40 °C pendant 15 min. Des traces d'éther ont été enlevées par chauffage du ballon dans une étuve à 70 °C sous pression réduite pendant 12 h. Le ballon a été refroidi pendant 1 h dans le dessiccateur à température ambiante, et pesé avec une précision de 1 mg. Le solvant résiduel dans le précipité a été enlevé et l'échantillon délipidé a été placé dans un récipient protégé de la lumière avant l'extraction des anthocyanes. Ensuite les anthocyanes ont été extraites du produit dégraissé (8,000 g) d'après la procédure décrite dans la section 2.4.3 et la **Figure II.4b**.

3 Méthodes de mesures

3.1 Analyses physico-chimiques

3.1.1 Dosage des anthocyanes par la méthode du différentiel du pH

Les anthocyanes subissent des transformations structurales réversibles avec le changement de pH, manifestées par des spectres d'absorption différents. La forme colorée (oxonium) prédomine à pH 1,0 et la forme incolore (hémicétal) à pH 4,5. La méthode du différentiel de pH est basée sur cette réaction, et permet une mesure rapide et précise des anthocyanes totales, même en présence de pigments polymérisés dégradés et d'autres composés interférents (Giusti et Wrolstad, 2001). L'analyse spectrophotométrique a été corrélée à la méthode de dosage par CLHP (Lee *et al.*, 2008), et en 2005, la méthode du différentiel de pH a reçu l'approbation en première action du Conseil International de Méthodes Officielles de l'*Association of Analytical Communities* (AOAC) (Lee *et al.*, 2005).

Après dilution du jus de mûre dans deux solutions tampon à pH 1,0 et 4,5, l'absorbance a été mesurée à 510 nm (absorbance maximale) et à 700 nm pour corriger la turbidité. Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre à microplaques (Infinite 200, Tecan France SAS, Lyon, France), en utilisant des plaques en polypropylène transparent à 96 puits. Les valeurs lues à deux longueurs d'ondes pour

chaque dilution permettent de calculer la concentration en anthocyanes suivant l'équation (1). La teneur en anthocyanes totales ($A^{(t)}$) a été exprimée en équivalents de cyanidine 3-glucoside, l'anthocyane majoritaire (95 %) de l'espèce *R.adenotrichus* (Mertz *et al.*, 2007).

$$A^{(t)} (mg \cdot L^{-1}) = \frac{A \times MW \times DF}{\varepsilon \times l} \times 10^3 \quad (1)$$

où, A est l'absorbance de l'échantillon calculée par $A = (A_{510nm} - A_{700nm})_{pH\ 1,0} - (A_{510nm} - A_{700nm})_{pH\ 4,5}$; MW est la masse molaire de la cyanidine 3-glucoside = 449,2 g mol⁻¹; DF le facteur de dilution de l'échantillon = 10 à 50; ε est le coefficient d'absorption molaire de l'anthocyane majoritaire égal à 26 900 L mol⁻¹ cm⁻¹ et l est le trajet optique = 0,52 cm (valeur calculée pour la géométrie spécifique du puits avec 200 µL de solution) et 10³ est le facteur de conversion de g à mg. Le coefficient de variation de la mesure est estimé à 5 %

3.1.2 Dosage des anthocyanes par CLHP

Le dosage des anthocyanes par chromatographie liquide haute performance (CLHP) a été effectué pour caractériser les échantillons de papaye verte imprégnée d'une solution de jus de mûre par DII et pour valider la méthode du différentiel de pH par co-injection d'un étalon commercial de kuromanine (cyanidine 3-glucoside) avec une concentration de 593,3 mg L⁻¹.

Les composés phénoliques ont été analysés à l'aide d'une chaîne CLHP équipée d'un détecteur à barrettes de diodes (Shimadzu Scientific Instruments, Kyoto, Japon). La détection a été réalisée entre 200 et 600 nm suivant la méthode décrite par Mertz *et al.* (2007). La séparation a été effectuée à l'aide d'une colonne C18 (Phenomenex, Torrance, CA, Etats-Unis) thermostatée à 30 °C. Les solvants utilisés ont été A : eau / acide formique (98:2 v/v) et B : acétonitrile / eau / acide formique (80:18:2 v/v). Le débit a été de 0,3 mL min⁻¹ et le volume d'injection de 20 µL. Les conditions d'élution ont été les suivantes : de 5 à 25 % B en 20 min, de 25 à 100 % B en 5 min et de 100 à B 5 % en 5 min, suivi d'un équilibrage de la colonne durant 10 min à 5 % B. La teneur en anthocyanes (mg kg⁻¹) a été exprimée en équivalents de cyanidine 3-glucoside.

3.1.3 Détermination de l'indice de brunissement non enzymatique

L'indice de brunissement non-enzymatique a été calculé d'après la méthode de Buglione et Lozano (2002) pour les jus rouges. Un spectrophotomètre à microplaques a été utilisé avec des plaques de polypropylène transparent de 96 puits. L'absorbance de l'échantillon a été mesurée, après dilution du jus dans une solution tampon à pH 1,0, à deux longueurs d'onde: à 510 nm, l'absorbance maximale des anthocyanes, et à 420 nm pour l'absorbance à la fois de produits de brunissement et des anthocyanes. L'indice de brunissement non-enzymatique a été calculé par l'équation (2)

$$B^{(t)} = A_{510nm} / A_{420nm} \quad (2)$$

La valeur du brunissement non enzymatique à l'équilibre (B^{∞}) a été déterminée après un chauffage prolongé à température élevée. Trois essais ont été réalisés sur le jus de mûre reconstitué chauffé à 180 °C pendant 30 et 45 min. L'indice $B^{(t)}$ a été ensuite calculé. Aucune différence significative ($p < 0,05$) a été trouvée entre les valeurs pour les deux temps de chauffage, montrant que la valeur d'équilibre a été atteinte à $B^{\infty} = 0,25 \pm 0,02$. Le coefficient de variation de la mesure a été estimé à 3 %

3.1.4 Détermination de la teneur en eau

La mesure de la teneur en eau a été réalisée sur le système jus de mûre–sable de Fontainebleau, la papaye verte imprégnée d'une solution de jus de mûre par DII et les chips obtenues selon la méthode officielle (AOAC, 1990). La méthode par dessiccation sous pression réduite dans une étuve permet de sécher à 70 °C sous une pression de 30 kPa environ. Des coupelles en aluminium de 5,5 cm de diamètre ont été pré-pesées avec une balance analytique d'une précision de 10^{-4} g, après séchage à 70 °C pendant 1 h puis refroidies. Une prise d'essai de 15 g a été répartie en monocouche dans trois coupelles et puis séchée dans l'étuve sous vide à 70 °C pendant 24 h au minimum. Le coefficient de variation de la mesure a été estimé à 2,0 %

3.1.5 Identification du 5- hydroxyméthyl furfural par analyse GC-MS

Les composés volatils des échantillons du jus de mûre avec du sable de Fontainebleau traités thermiquement ont été extraits avec une solution de dichlorométhane / pentane à laquelle on a ajouté du sulfate de sodium. 1 µL de l'extrait a été analysé à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse (Agilent, modèle 6890 HP, Agilent Technology, Massy, France) en mode d'injection automatique sur une colonne

polaire capillaire (DB WAX) et en conformité avec les paramètres décrits dans le **Tableau II.2**. Le chromatographe a été couplé à un spectromètre de masse (Agilent modèle 5973, Agilent Technology, Massy, France). La spectrométrie de masse a été réalisée en utilisant un détecteur de masse sélective fonctionnant en mode d'impact électronique avec une source d'ionisation interne de 70 eV. Le spectromètre de masse a été balayé de m/z 35 à 350. L'identification des composés volatils a été réalisée par comparaison des temps de rétention et des spectres de masse par rapport à ceux trouvés dans les bases de données des spectres de composés connus de Wiley, NIST et de l'INRA.

Tableau II.2. Caractéristiques du chromatographe Agilent 6980 HP et paramètres du spectromètre de masse.

Chromatographe Agilent 6980 HP	
Colonne : DB WAX (polaire)	Longueur 30 m ; diamètre 0,25 mm ; 0,25 μm d'épaisseur film de phase
Programmation de la température du four	De 40 °C à 180 °C, 3 °C min^{-1} Isotherme : 180 °C pendant 20 min De 180 °C à 230 °C, 6 °C min^{-1} Isotherme : 230 °C pendant 5 min
Température de l'injecteur	250 °C
Débit colonne (gaz vecteur : Hélium)	1,5 mL min^{-1}
Injection	1 μL en mode split
Spectromètre de masse : Agilent 5973 Network mass selective detector	
Mode IE+	Impact électronique positif
Énergie d'ionisation	70 eV
Température ligne de transfert	260 °C
Intervalle de masse balayée	35 à 350 u.m.

3.1.6 Détermination de la capacité antioxydante par la méthode ORAC

La mesure de la capacité antioxydante par la méthode ORAC (*Oxygen Radical Absorbance Capacity*) a été effectuée d'après Ou *et al.* (2001), en utilisant un spectrofluorimètre à microplaques (Infinite 200, Tecan France SAS, Lyon, France) avec des plaques noires en polypropylène de 96 puits (Gancel *et al.*, 2008). La valeur ORAC a été exprimée en micromoles d'équivalents de trolox par litre de jus ($\mu\text{mol L}^{-1}$). Le coefficient de variation a été estimé à 10,7 %.

3.1.7 Dosage des polyphénols totaux

Le dosage a été effectué à l'aide du réactif de Folin-Ciocalteu d'après la méthode mise au point par George *et al.* (2005). Les résultats ont été exprimés en mg d'équivalents d'acide gallique par litre du jus et sont la moyenne de trois essais. Le coefficient de variation a été estimé à 5,6 %.

3.2 Mesures thermophysiques

3.2.1 Détermination de la masse volumique

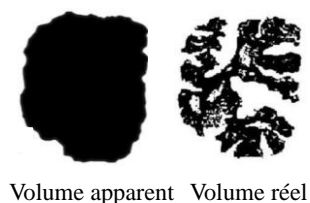
La masse volumique « réelle » des échantillons compactés (ρ_i , kg m⁻³) à 21 °C a été calculée à partir de la masse du matériau ($\pm 0,0001$ g) et son volume « réel » mesuré à l'aide d'un pycnomètre à hélium (Multivolume Pycnomètre, modèle 1305, Micromeritics instrument Corp, Norcross, GA). L'enceinte contenant l'échantillon a été d'abord mise sous pression avec de l'hélium ($V_{enceinte}$). L'expansion subséquente du gaz dans un volume connu avec précision (V_{connu}) produit une chute de pression. Le volume de l'échantillon ($V_{réel}$) et la masse volumique ont été ensuite facilement calculés à partir des deux lectures de la pression (p_1 et p_2) affichée sur l'indicateur numérique de l'instrument. Le volume de l'échantillon a été calculé à partir de l'équation (3):

$$V_{réel} (cm^3) = V_{enceinte} - \frac{V_{connu}}{p_1/p_2 - 1} \quad (3)$$

où le volume de l'enceinte est $V_{enceinte} = 36,293$ cm³ et le volume de l'objet connu (sphère métallique) est $V_{connu} = 20,731$ cm³, données du rapport de calibration pour l'enceinte de 35 cm³. Le coefficient de variation de la mesure a été estimé à 2,4 %.

3.2.2 Détermination de la porosité

La porosité, ou la fraction volumique de l'air dans le système, a été calculée par l'équation (4), à partir de la différence entre le volume apparent mesuré classiquement et le volume « réel » de chaque échantillon. Le volume réel a été déterminé à l'aide d'un pycnomètre à hélium (Multivolume Pycnomètre, modèle 1305, Micromeritics Instrument Corp, Norcross, GA) (cf. Section 3.2.1).



$$Porosité = (V_{apparent} - V_{réel}) / V_{apparent} \quad (4)$$

3.2.3 Détermination de la capacité thermique massique

La capacité thermique massique (c_i , $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$) de chaque matériau (jus de mûre–sable de Fontainebleau) a été déterminée expérimentalement à l'aide d'un calorimètre différentiel à balayage (Perkin Elmer DSC7, Norwalk, CT) suivant la procédure recommandée par le fournisseur (Hanitzsch, 1991). Chaque échantillon a été placé dans une cellule hermétique en aluminium, pesée au préalable. La température de l'échantillon a été portée de 25 à 140 °C dans un programme « isotherme-scan-isotherme » avec une vitesse de chauffage (noté α) de $1/6 \text{ K s}^{-1}$ et trois balayages: 25–65 °C, 65–105 °C, 105–145 °C. Les expériences ont été effectuées deux fois. Une capsule vide a été utilisée comme référence et la ligne de base a été obtenue à partir d'un scan effectué avec deux cellules vides. La capacité thermique massique apparente (c_i) a été calculée par l'équation (5), à chaque température, à partir de la différence entre les flux de chaleur dans les deux cellules (note Δq est exprimée en W) liée aux caractéristiques thermiques de l'échantillon

$$c_i = \Delta q / \alpha M \quad (5)$$

où M est la masse de l'échantillon en kg (Hamdami *et al.*, 2004). Le coefficient de variation de la mesure a été estimé à 3,1 %. La capacité thermique massique a été exprimée en fonction de la température par régression linéaire (équation (6)) à partir des données expérimentales (de 25 à 140 °C).

$$c_i = m_c T + b_c \quad (6)$$

3.2.4 Détermination de la conductivité thermique

La conductivité thermique (k_i , $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$) de chaque matériau (jus de mûre–sable de Fontainebleau) a été déterminée par la méthode du disque chaud à deux températures (21 et 80 °C) en utilisant un conductimètre (Hot Disk TPS2500, Göteborg, Suède) situé au Laboratoire de Métrologie Thermique de l'École de Mines d'Albi et administré par la société NeoTim. La méthode d'analyse du Hot Disk est basée sur la théorie de la source de plane transitoire (TPS). Une sonde constituée d'une double spirale en nickel sérigraphiée sur un support isolant en kapton a été positionnée au sein de l'échantillon (**Figure II.5**). Un échelon de puissance a été appliqué avec la sonde, et l'élévation de température a été déterminée à partir de la variation de la résistance du nickel. La puissance et le temps de l'expérimentation ont été choisis en fonction des

propriétés attendues du matériau à caractériser. Les éprouvettes cylindriques de l'échantillon (diamètre: 35 mm, hauteur: 10 mm) ont été formées par compactage, afin de minimiser la porosité du système.



Figure II.5. Conditions de l'analyse de la conductivité thermique du système jus de mûre-sable de Fontainebleau par la méthode Hot Disk

Les paramètres de l'analyse sont décrits dans le **Tableau II.3**, où l'échelon de puissance appliquée à la sonde a varié de 0,2 à 0,6 W et le temps de mesure de 5 à 40 s. Le diamètre de la sonde utilisé pour les essais à 20 °C a été de 3,200 mm (Référence C5465) et 6,675 mm (Référence 5082) pour l'essai à 80 °C. Pour la mesure à 80 °C et 33 % HR, l'ensemble échantillon / sonde a été placé dans une enceinte climatique régulée en température et en humidité. Le coefficient de variation de la mesure a été estimé à 0,6 %. La conductivité thermique des échantillons à trois activités de l'eau différentes a été exprimée en fonction de la température par régression linéaire (équation (7)) à partir des données expérimentales.

$$k_i = m_k T + b_k \quad (7)$$

Tableau II.3. Paramètres de l'analyse de la conductivité thermique du système jus de mûre-sable de Fontainebleau par la méthode Hot Disk

Activité de l'eau de l'échantillon	Température de l'expérience (°C)	Puissance appliquée (W)	Temps de l'expérience (s)
0,34	20	0,2	10
0,34	80	0,5	40
0,76	20	0,4	5
0,95	20	0,6	5

3.2.5 Détermination de l'activité de l'eau

La détermination de l'activité de l'eau (a_w) a été effectuée sur le système jus de

mûre-sable de Fontainebleau à l'aide d'un instrument de mesure du point de rosée (Aqualab, modèle CX-2, Decagon Devices, Inc., Pullman, Washington) à 25 °C. Une vérification de la justesse de la mesure de l'instrument a été réalisée avant les analyses avec une solution aqueuse de chlorure de sodium saturée ($a_w = 0,747 \pm 0,003$ à 25 °C). Pour chaque produit, trois mesures ont été effectuées. Le coefficient de variation de la mesure a été estimé à 0,6 %.

3.2.6 Détermination de l'isotherme de sorption

Comme une alternative à la méthode isopiétique (Sablani *et al.*, 2007) couramment utilisée, l'isotherme de sorption a été construite par ajout de quantités croissantes d'eau directement dans les échantillons pour empêcher tout développement microbien. Ces mélanges homogénéisés, ont été placés dans une enceinte sous vide pendant 48 h pour atteindre les conditions d'équilibre. Une fois l'équilibre atteint, la teneur en eau de l'échantillon a été mesurée par la méthode gravimétrique (cf. Section 3.1.4) et l'activité de l'eau a été mesurée à 25 °C (cf. Section 3.2.5). Tous les échantillons (système jus de mûre-sable et papaye verte imprégnés de jus de mûre) ont été préparés trois fois. Les équations des courbes de sorption ont été établies en utilisant un logiciel d'ajustement de courbes (TableCurve[®] 2D, Jandel Scientific, CA).

3.2.7 Température

La température au cœur et à la surface des chips de papaye verte formulés par DII a été enregistrée à l'aide des thermocouples chemisés miniatures à gaine métallique semi-rigide type K de 0,25 mm d'épaisseur (Référence 406-477, TC Direct, Dardilly, France). Le thermocouple a été connecté à une centrale d'acquisition de données (Prova[®] 800, Prova Instruments Inc., Zhejiang, China) et la température a été enregistrée à 1 Hz.

4 Expressions et analyses des résultats

4.1 Transfert de matière lors de la DII

Les traitements de DII ont été effectués avec trois solutions différentes ($m_{\text{saccharose}} = 0, 1,5$ et $3,0 \text{ mol kg}^{-1}$) à 50°C pour des temps d'immersion croissants ($t = 2, 4, 8, 15, 30$ et 60 min). Les relations permettant de calculer la perte en eau (WL) le gain en sucre (SG) et le gain en anthocyanes (AG) sont regroupées dans le **Tableau II.4**.

Tableau II.4. Expression des résultats pour la déshydratation-imprégnation par immersion

Réponse	Équation	Variables
Perte en eau ($WL, \text{ kg kg}^{-1}$ papaye verte)	$WL^{(t)} = W^{(0)} - \frac{m^{(t)} W^{(t)}}{m^{(0)}}$	(8) $W^{(0)}$: teneur en eau et $m^{(0)}$: masse de disques papaye verte au temps initial; $W^{(t)}$: teneur en eau et $m^{(t)}$: masse de l'échantillon déshydraté au temps t d'immersion
Gain en sucre ($SG, \text{ kg kg}^{-1}$ papaye verte)	$SG = \frac{S^{(t)} m^{(t)}}{m^{(0)}} - S^{(0)}$	(9) $S^{(0)}$: teneur en saccharose de la papaye verte au temps initial ($S^{(0)} = 0$) $S^{(t)}$: teneur en saccharose de l'échantillon imprégné au temps t d'immersion
Gain en anthocyanes ($AG, \text{ kg kg}^{-1}$ papaye verte)	$AG = \frac{A^{(t)} m^{(t)}}{m^{(0)}} - A^{(0)}$	(10) $A^{(0)}$: teneur en anthocyanes de la papaye verte au temps initial ($A^{(0)} = 0$) $A^{(t)}$: teneur en anthocyanes de l'échantillon imprégné au temps t d'immersion

4.2 Analyse de la cinétique de dégradation des anthocyanes et du BNE

La modélisation des cinétiques réactionnelles a été menée pour développer un outil, qui puisse prédire la dégradation des anthocyanes et le brunissement non enzymatique dans du jus de mûre reconstitué soumis à des opérations thermiques agroalimentaires à hautes températures (friture, séchage par atomisation, stérilisation, extrusion, entre autres) dans des conditions isothermes ou non-isothermes. Les

équations sont donc présentées pour évaluer les effets cumulatifs de la cinétique thermique ($T^{(t)}$) sur la dégradation des anthocyanes ($A^{(t)}$) et le brunissement non-enzymatique ($B^{(t)}$).

4.2.1 Les modèles cinétiques

Deux modèles cinétiques ont été considérés pour la description du comportement de la teneur en anthocyanes ($A^{(t)}$) et du brunissement non-enzymatique ($B^{(t)}$) au cours du traitement thermique. Les réactions de $A^{(t)}$ et $B^{(t)}$ ont été décrites en termes d'une cinétique irréversible de premier ordre.

$$\frac{dX^{(t)}}{dt} = -k_X X^{(t)} \quad (11)$$

où $X^{(t)}$ pourraient être $A^{(t)}$ ou $(B^{(t)} - B^\infty)$; k_X est la constante de vitesse de la réaction. B^∞ a été déterminé expérimentalement que $B^\infty = 0,25 \pm 0,02$. Un second modèle a été proposé où les réactions de $A^{(t)}$ et $B^{(t)}$ sont décrites en termes de deux réactions séquentielles irréversibles de premier ordre en fonction du domaine de température.

$$\frac{dX^{(t)}}{dt} = -(k_{X1} + k_{X2}) X^{(t)} \quad \text{où} \quad \begin{cases} k_{X1} = 0 \text{ at } T^{(t)} > T_{transition} \\ k_{X2} = 0 \text{ at } T^{(t)} \leq T_{transition} \end{cases} \quad (12)$$

où $T_{transition}$ est la température qui divise les deux domaines ; k_{X1} et k_{X2} sont les constantes de réaction du premier et deuxième intervalle de température

La dépendance de la constante de réaction k_X ou k_{Xi} (s^{-1}) par rapport à la température absolue du système ($T(K)$) est traduite par l'équation d'Arrhenius (équation (13))

$$k_{Xi} = k_{Xi ref} \exp \left[\frac{-E_{aXi}}{R} \left(\frac{1}{T^{(t)}} - \frac{1}{T_{ref i}} \right) \right] \quad (13)$$

où $k_{Xi ref}$, E_{aXi} et R sont respectivement la constante de réaction à la température de référence (s^{-1}), l'énergie d'activation apparente ($J \text{ mol}^{-1}$) et la constante des gaz parfaits ($8,314 J \text{ mol}^{-1} K^{-1}$). La température de référence a été choisie au milieu de l'intervalle de température étudié. Au cours du traitement thermique, la température a été enregistrée durant les périodes non-isothermes (chauffage, entretien et refroidissement). Chaque cinétique thermique ($T^{(t)}$) a été ajustée à l'aide d'une fonction spline de lissage « csaps » (Matlab[®], version 7, The MathWorks Inc, Natick, MA, Etats-Unis).

4.2.2 Identification des paramètres cinétiques

La dégradation du composé $X^{(t)}$ lors du traitement thermique non-isotherme a été prise en compte dans les équations (11), ou (12) avec (13). Ainsi, la valeur X , prédit à l'instant t ($X^{(t)}$), a été calculée par intégration (modèle général), comme suit:

$$\hat{X}^{(t)} / X^0 = \exp(-k_{X1ref} \beta_{X1} - k_{X2ref} \beta_{X2}) \quad \text{où} \quad \begin{cases} k_{X1ref} = 0 \text{ at } T^{(t)} > T_{transition} \\ k_{X2ref} = 0 \text{ at } T^{(t)} \leq T_{transition} \end{cases} \quad (14)$$

où $\hat{X}^{(t)} = \hat{A}^{(t)}$ ou $\hat{X}^{(t)} = (\hat{B}^{(t)} - B^\infty)$, pour la cinétique de dégradation des anthocyanes ou du brunissement non-enzymatique (BNE), respectivement. β_{Xi} est l'historique thermique pour X dans l'intervalle i de température, et correspond au temps équivalent isotherme à la température de référence (T_{ref}).

$$\beta_{Xi} = \int_0^t \exp \left[\frac{-E_{aXi}}{R} \left(\frac{1}{T^{(t)}} - \frac{1}{T_{refi}} \right) \right] dt \quad (15)$$

L'intégrale de l'équation (15) a été calculée comme l'intégrale analytique directe de la fonction spline de lissage de $\exp \left[-E_{aXi} (1/T^{(t)} - 1/T_{refi}) / R \right]$. Deux paramètres cinétiques $k_{Xi ref}$ et E_{aXi} ont été estimés à partir des données expérimentales.

Le modèle est non linéaire et les deux paramètres ont été estimés en minimisant la somme des carrés des écarts (MSE) entre des valeurs mesurées ($X^{(t)}$) et prédites ($\hat{X}^{(t)}$) (equation (16)) grâce à la méthode de Nelder-Mead simplex (Lagarias *et al.*, 1998) à l'aide du logiciel Matlab[®] (version 7, The MathWorks Inc, Natick, MA, Etats-Unis).

$$MSE = \frac{1}{(n-p)} \sum_{i=1}^n \left(\hat{X}^{(t_i)} - X^{(t_i)} \right)^2 \quad (16)$$

où n est le nombre de données, et p le nombre de paramètres ($p=2$). Le minimum de la fonction objective (16) a été recherché avec différentes valeurs d'initialisation pour les paramètres (k_{ref} et E_a) afin d'éviter un minimum local (van Boekel, 1996). L'intervalle de confiance pour chaque paramètre a été déterminé par la méthode de Monte-Carlo (Hessler, 1997) avec 2000 simulations.

5 Modélisation des réactions de dégradation couplée aux transferts

5.1 Cas des transferts d'énergie dans la cellule de réaction

Un modèle en 3D de la cellule de traitement thermique a été développé pour identifier les paramètres cinétiques pour les produits à basse activité en eau en tenant compte d'une distribution de température hétérogène au sein de la cellule.

5.1.1 Formulation du modèle

Le modèle combine le transfert de chaleur et la réaction de dégradation des anthocyanes au sein de la cellule de traitement thermique. Il a été supposé que le transfert de chaleur (sans changement de phase) à travers le réacteur et l'échantillon se fait par conduction. Les conditions aux limites de Neumann ont été appliquées à la surface extérieure du réacteur en contact avec de l'huile chaude (flux de chaleur par convection) et à la surface intérieure du réacteur en contact avec l'échantillon (résistance thermique). Les dimensions réelles de la cellule (**Figure II.2**) ont été utilisées pour créer le réacteur virtuel en CAD (**Figure II.6**) fourni dans Comsol MultiphysicsTM (Comsol Inc., Stockholm, Suède). Dans la représentation 3D, le domaine de calcul est divisé en deux sous-domaines : l'échantillon Ω_1 et le réacteur en acier inoxydable (Ω_2).

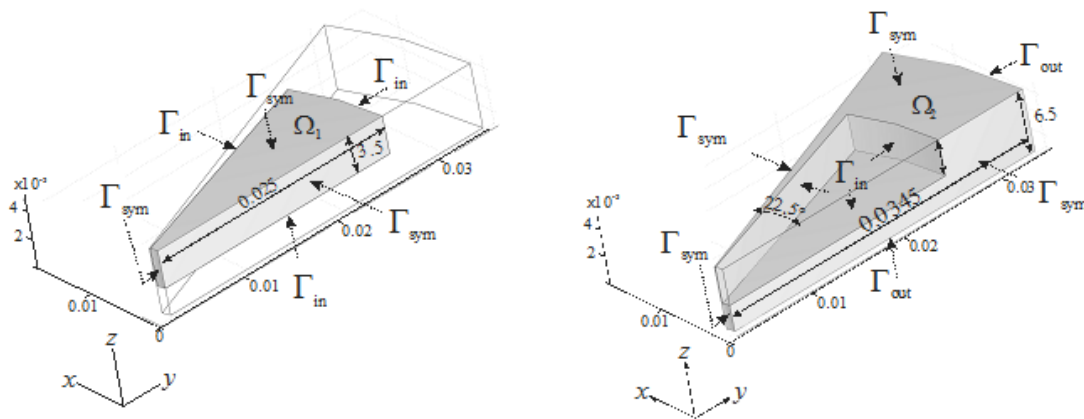


Figure II.6. Schéma du domaine de calcul en 3D ; Ω_1 : le système jus de mûre-sable de Fontainebleau ; Ω_2 : réacteur en acier inoxydable ; Γ_{out} frontière entre Ω_2 et l'huile chaude (flux de chaleur par convection) ; Γ_{in} frontière entre Ω_1 et Ω_2 (résistance thermique) et Γ_{sym} la surface de symétrie (pas de flux).

Le problème thermique peut être décrit avec l'équation de diffusion thermique

$$\rho_i c_i \frac{\partial T_i}{\partial t} - \nabla \cdot (k_i \nabla T_i) = 0 \quad \text{dans } \Omega_i \times (0, t) \text{ sur } i = 1 \text{ à } 2 \quad (17)$$

où $T_i(x, y, z, t)$ est la température, ρ_i est la densité (kg m^{-3}), c_i est la capacité thermique massique ($\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$), k_i est la conductivité thermique ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$).

Les trois conditions aux limites sont:

$$-k_2 \nabla T_2 \cdot \vec{n} - h_{oil} (T_2 - T_\infty) = 0 \quad \text{surface extérieure } \Gamma_{out} \times (0, t_c) \quad (18)$$

$$-k_i \nabla T_i \cdot \vec{n} - \frac{(T_i - T_j)}{R_t} = 0 \quad \text{surface intérieure } \Gamma_{in} \times (0, t_c) \text{ sur } (i \neq j) = 1 \text{ à } 2 \quad (19)$$

$$\nabla T_i \cdot \vec{n} = 0 \quad \text{surface symétrique } \Gamma_{sym} \times (0, t_c) \text{ sur } i = 1 \text{ et } 2 \quad (20)$$

où h_{oil} ($\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$) est le coefficient de transfert thermique entre la surface extérieure du réacteur en contact avec l'huile chaude et T^∞ est la température de l'huile chaude, R_t ($\text{m}^2 \text{K W}^{-1}$) est la résistance thermique entre la surface intérieur du réacteur et l'échantillon, t_c est le temps de calcul total (s) et \vec{n} est le vecteur normal unitaire (m).

La condition initiale est une température uniforme au début de l'expérience ($T_0 = 21^\circ \text{C}$) :

$$T_i = T_0 \quad \text{dans } \Omega_i \times \{0\} \text{ sur } i = 1 \text{ to } 2 \quad (21)$$

5.1.2 Résolution numérique

Le système du réacteur thermique se compose de trois variables d'état, deux températures T_i (la cellule en acier inoxydable et l'échantillon) et $A^{(t)}$, qui dépendent des équations (17) et (11) respectivement. Le système a été résolu en utilisant la méthode des éléments finis sur le code commercial Comsol MultiphysicsTM (Comsol Inc., Stockholm, Suède), avec des conditions aux limites données par les équations (18)–(20) et la condition initiale donnée par l'équation (21).

5.1.3 Estimation des paramètres du modèle de transfert de chaleur

Pour l'identification du coefficient de convection h_{oil} , de l'eau a été chauffée dans la cellule hermétique à $T^\infty = 100, 120$ et 140°C , dans les conditions décrites à la section 2.1.2, où la température de l'eau ($T^{(t)}$) au sein de la cellule a été enregistrée à 1 Hz. L'eau a été choisie comme fluide d'essai, par deux raisons: (a) les propriétés thermophysiques de l'eau saturée à haute température sont bien connues (Wagner et Pruss, 2002), (b) l'eau en ébullition a permis de garantir une distribution uniforme de la température en considérant la résistance thermique entre l'eau et la surface intérieure du

réacteur comme non-limitante ($R_t = 1 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ K W}^{-1}$). La somme des carrés des écarts entre le profil de température expérimental ($T_1^{(t)}$) et simulé ($\hat{T}_1^{(t)}$) a été minimisée par régression non linéaire d'après la méthode décrite dans la section 5.1.5 pour obtenir les valeurs estimées de h_{oil} .

Le paramètre R_t a été déterminé pour chaque échantillon (a_w 0,34, 0,76 et 0,95) car cette résistance thermique de contact dépend des propriétés thermophysiques de l'échantillon (liquide ou solide, par exemple). La température de l'échantillon ($T^{(t)}$) à l'intérieur de la cellule a été enregistrée à 1 Hz. La somme des carrés des écarts entre le profil de température expérimental ($T_1^{(t)}$) et simulé ($\hat{T}_1^{(t)}$) pour les trois températures (T^∞ : 100, 120 et 140 °C) simultanément a été minimisé par régression non linéaire selon la méthode décrite dans la section 5.1.5 afin d'obtenir les valeurs estimées de R_t pour les échantillons du système jus de mûre– sable de Fontainebleau aux trois activités de l'eau différentes (a_w 0,34, 0,76 et 0,95).

5.1.4 Estimation des paramètres du modèle cinétique réactionnelle

Pour estimer les paramètres cinétiques (k_{ref} et E_a) de la dégradation des anthocyanes ($A^{(t)}$) à haute température (T^∞ : 100–140 °C), tous les paramètres du système identifiés précédemment (cf. section 5.1.3) ont été introduits dans le modèle en 3D avec transfert de chaleur et réaction. La somme des carrés des écarts entre la concentration d'anthocyanes expérimentale ($A^{(t)}$) et simulée ($\hat{A}^{(t)}$) a été minimisée par régression non linéaire d'après la méthode décrite dans la section 5.1.5 afin d'obtenir les paramètres. Ils ont été déterminés pour chaque échantillon (a_w 0,34, 0,76 et 0,95) et pour les trois températures du traitement thermique (T^∞ : 100, 120 et 140 °C) simultanément.

5.1.5 Analyse statistique

L'identification du coefficient de convection (h_{oil}), de la résistance thermique (R_t) ainsi que les paramètres cinétiques (k_{ref} et E_a) ont été effectués par la méthode des moindres carrés pour des fonctions non linéaires. L'algorithme de Levenberg-Marquardt (Seber et Wild, 2003) a été utilisé par la fonction « *lsqcurvefit* » (Matlab®, The MathWorks Inc, Natick, MA, Etats-Unis). La fonction « *lsqcurvefit* » retourne les paramètres ajustés (*beta*), la matrice des résidus (*residual*) et la matrice jacobienne de la fonction (*jacobian*). Le minimum de la fonction de la somme de carrés a été évalué avec

différentes valeurs d'initialisation pour les paramètres (β^0) pour éviter d'obtenir un minimum local (van Boekel, 1996). L'intervalle de confiance (95 % asymptotique) de chaque paramètre a été estimé à partir de la fonction « *nlparci* » tel qu'il est recommandé par Dolan *et al.* (2007). Les entrées de la fonction « *nlparci* » sont les sorties de la fonction « *lsqcurvefit* » (*beta*, *residual* et *jacobian*) (Matlab®, The MathWorks Inc, Natick, MA, Etats-Unis).

5.2 Cas du traitement thermique de la papaye après DII

5.2.1 Construction d'un plan d'expériences pour la DII

Un plan central composite rotatif (RCCD) a été effectué avec 4 points factoriels, 4 points axiaux et 3 points centrales, résultant en 11 expériences. Ce plan d'expériences a été réalisé afin d'obtenir un modèle polynomial de deuxième ordre qui décrit *WL*, *SG* et *AG* (variables dépendantes, **Tableau II.4**) en fonction de deux variables indépendantes, la température du procédé (*T*) et la molalité en saccharose ($m_{\text{saccharose}}$) de la solution osmotique. Le temps d'immersion a été fixé à 60 min, car il correspond au temps d'équilibre des transferts entre le fruit et la solution. Les valeurs codées et réelles des variables indépendantes du plan d'expériences sont données dans le **Tableau II.5**. Toutes les expériences ont été effectuées de façon aléatoire, et les données ont été analysées à l'aide du logiciel Statistica 7.0 (Statsoft Inc, Etats-Unis). Le modèle polynomial du second ordre utilisé pour décrire les variables dépendantes Y_k (*WL*, *SG* et *AG*) en fonction des variables indépendantes X_i , est présenté dans l'équation (22)

$$Y_k = \beta_{k0} + \sum \beta_{ki} X_i + \sum \beta_{kii} X_i^2 + \sum \beta_{kij} X_i X_j \quad (22)$$

Tableau II.5. Valeurs codées et réelles des variables indépendantes du plan d'expérience

Variable	-1,41	-1	0	+1	+1,41
Température (°C)	30	35,8	50	64,2	70
Molalité en saccharose (mol kg ⁻¹ d'eau)	0	0,44	1,50	2,56	3,00

où X_1 est la température du procédé en valeur codée ($T = 14,1 \times X_1 + 50$); X_2 est la molalité en saccharose ajoutée en valeur codée ($m_{\text{saccharose}} = 1,1 \times X_2 + 1,5$); β_{k0} est la constante polynomiale; et β_{ki} , β_{kii} et $\beta_{kij \ i \neq j}$ sont les coefficients de régression linéaires, quadratiques et d'interaction, respectivement. La validité du modèle a été évaluée par le coefficient de

détermination (R^2) entre les réponses réelles et simulées, la valeur P qui évalue la probabilité que la valeur vraie des paramètres multiplicatifs du modèle soit nulle, et le test de manque d'ajustement (P_{lof}). De plus, l'analyse graphique des valeurs observées vs prédites a été effectuée pour vérifier la distribution aléatoire des réponses.

5.2.2 Simulation de la dégradation des anthocyanes à haute température

La comparaison de deux traitements de stérilisation sur la dégradation des anthocyanes du produit intermédiaire (papaye verte traité par DII) a été évaluée par simulation numérique. Les deux traitements de stérilisation comparés sont : un classique et un traitement à haute température et courte durée (HTST), en utilisant la même valeur stérilisatrice finale ($F_0=2,8$ min, avec $T_{ref}=121,1$ °C et $z=10$ °C). La **Figure II.7** montre les trois principales étapes de la méthode utilisée pour évaluer le couplage entre la DII et de traitement thermique pour la papaye verte imprégnée de jus de mûre.

5.2.2.1 Étape 1: Utilisation des modèles du plan d'expériences

Les caractéristiques des produits intermédiaires (WL , SG et AG) ont été calculées à partir des modèles générés par le plan d'expériences avec des molalités en saccharose de 0,0 à 3,0 mol kg⁻¹ et température de 50 °C.

5.2.2.2 Etape 2: L'activité de l'eau du produit intermédiaire.

La fraction molaire de l'eau (X_w) et du saccharose (X_s) de chaque produit intermédiaire a été calculée à partir de la fraction massique correspondante de l'eau ($W^{(t)}$) et du saccharose ($S^{(t)}$), qui à leur tour ont été calculées à partir des valeurs WL et SG obtenues dans l'étape 1. L'équation (23) résume les calculs effectués.

$$\begin{aligned} X_w &= \frac{W^{(t)}/MW_w}{W^{(t)}/MW_w + S^{(t)}/MW_s} \\ X_s &= \frac{S^{(t)}/MW_s}{W^{(t)}/MW_w + S^{(t)}/MW_s} \end{aligned} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} W^{(t)} = (W^{(0)} - WL_i) \times (1 - WL_i + SG_i) \\ S^{(t)} = SG_i \times (1 - WL_i + SG_i) \end{cases} \quad (23)$$

où MW_w et MW_s sont les masses molaires de l'eau (18,0 g mol⁻¹) et du saccharose (342,3 g mol⁻¹) respectivement, et $W^{(0)}$ la fraction massique d'eau de la papaye verte au temps initial (0,93±0,02 kg kg⁻¹).

Par la suite, l'activité de l'eau (a_w à 25 °C) de chaque produit intermédiaire a été calculée par l'équation de Norrish (équation (24)), à partir de la fraction molaire de l'eau (X_w) et du saccharose (X_s):

$$a_w = X_w \exp(-K X_s^2) \quad (24)$$

où K est une constante de corrélation estimée à $K=6,01$ pour les solutions concentrées de saccharose (Baeza *et al.*, 2010).

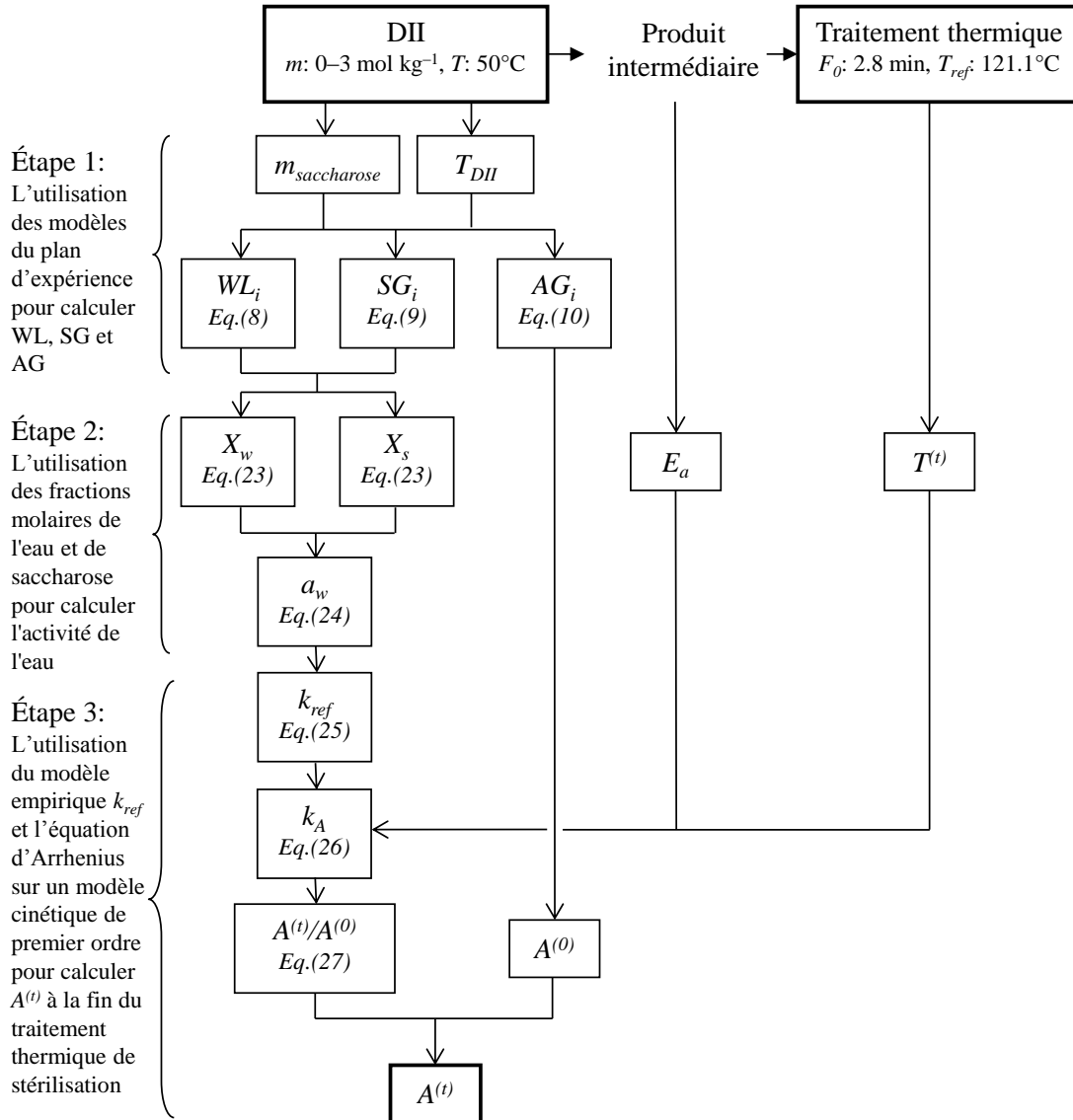


Figure II.7. Schéma de la méthode d'estimation numérique de la teneur en anthocyanes ($A^{(t)}$) dans la papaye verte imprégnée d'une solution de jus de mûre stérilisée, à partir du couplage de la déshydratation osmotique et du traitement thermique.

5.2.2.3 Etape 3: La teneur en anthocyanes du produit stérilisé.

La teneur en anthocyanes ($A^{(t)}$) pour chaque produit à la fin du traitement thermique a été estimée en considérant les paramètres cinétiques (E_a et k_{ref}) identifiés pour la dégradation des anthocyanes à des températures élevées ($T^\infty=100-140$ °C) et de différentes activités de l'eau (a_w 0,34 à 0,99). L'équation (25) présente la relation obtenue entre la constante de réaction k_{ref} (s^{-1}) à $T_{ref}=120$ °C et l'activité de l'eau initiale (a_w) à 25 °C.

$$k_{ref} = 0.004 / (1 + \exp[(a_w - 0.957) / 0.029]) \quad (25)$$

La constante de réaction k_A (s^{-1}) est supposée varier avec la température absolue du système, T (K), selon l'équation d'Arrhenius

$$k_A = k_{ref} \exp \left[\frac{-E_a}{R} \left(\frac{1}{T^{(t)}} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right] \quad (26)$$

où k_{ref} (s^{-1}) est la constante de réaction à la température de référence ($T_{ref}=120$ °C), E_a est l'énergie d'activation (92 ± 8 J mol $^{-1}$), R est la constante des gaz parfaits ($8,314$ J mol $^{-1}$ K $^{-1}$) et $T^{(t)}$ est la température au cours du traitement thermique.

La dégradation des anthocyanes ($A^{(t)}$) au cours du traitement à haute température a été décrite par une cinétique irréversible de premier ordre (equation (27))

$$\frac{dA}{dt} = -k_A A^{(t)} \quad (27)$$

Enfin, la teneur en anthocyanes $A^{(t)}$ (mg kg $^{-1}$ papaye verte) du produit après traitement thermique, a été obtenue en multipliant la teneur résiduelle d'anthocyanes ($A^{(t)}/A^{(0)}$) par le gain en anthocyanes ($AG=A^{(0)}$, mg kg $^{-1}$ papaye verte). Le schéma de la méthode pour l'analyse du couplage est présenté dans la **Figure II.7**.

5.3 Cas des transferts d'énergie et d'eau lors de la friture

Un modèle en 2D qui combine le transfert de chaleur et de vapeur avec la cinétique de dégradation des anthocyanes, a été développé pour prédire la teneur en anthocyanes dans les disques de papaye verte imprégnés de jus de mûre soumis à des conditions de friture et en tenant compte des paramètres cinétiques obtenus pour le milieu solide modèle.

5.3.1 Formulation du modèle

Les dimensions réelles du disque formulé par DII (cf. section 2.2) ont été utilisées pour créer la géométrie cylindriques à deux dimensions suivant les directions (r , y) (**Figure II.8**) dans Comsol MultiphysicsTM (Comsol Inc., Stockholm, Suède). Les simulations ont lieu, compte tenu des symétries, dans un quart de section du cylindre

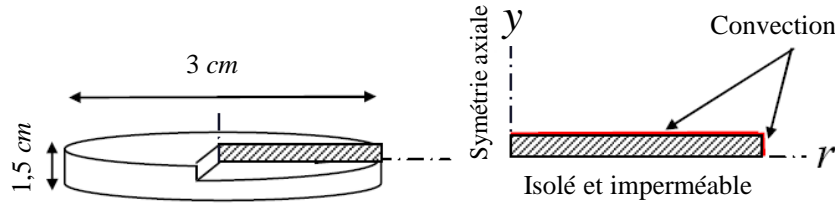


Figure II.8. Schéma du domaine de calcul en 2D et conditions aux limites

5.3.2 Le modèle de friture

La **Figure II.9** montre un schéma du modèle (un domaine en 2D avec symétrie axiale). Le transfert de chaleur par convection externe est supposé s'effectuer sur les côtés hauts et droits (limites ouvertes). Le flux de vapeur pourrait être représenté par une pseudo- perméabilité ajustée. Le fond et les côtés axiaux (limites fermés / plan de symétrie) sont isolés et les flux de chaleur et de vapeur sont nuls. Cinq autres hypothèses ont été considérées dans ce travail: (1) les phases solides, liquides et gazeuses sont continues; (2) la géométrie est inchangée; (3) il existe un équilibre thermique local entre les phases; (4) l'air n'est pas considéré et (5) la pénétration de l'huile est ignorée car elle se déroule essentiellement à la fin du procédé et s'intensifie au fur et à mesure que le flux de vapeur diminue (Moreira *et al.*, 1997).

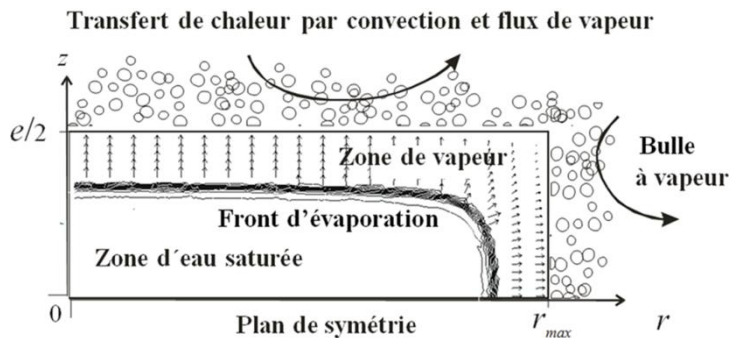


Figure II.9 Schéma du modèle physique de friture (Bassama, 2011)

La description détaillée du modèle de friture utilisé dans cette étude a été présentée par Bassama (2011) pour la friture de rondelles de plantain (30 mm de

diamètre et 10 mm d'épaisseur). Les simulations ont été réalisées en considérant les paramètres du **Tableau II.6** pour la friture des disques de papaye verte formulés par DII à trois concentrations de saccharose ($m_{saccharose}=0$; 1,5 et 3,0 mol kg⁻¹) dans la solution de jus de mûre.

Tableau II.6. Paramètres d'entrée utilisés pour les simulations

Paramètre d'entrée		Valeur	Référence
Capacité thermique de l'eau, c_{p_ℓ} (J kg ⁻¹ K ⁻¹)		4178	(Wagner et Pruss, 2002)
Capacité thermique de la vapeur, c_{p_v} (J kg ⁻¹ K ⁻¹)		1960	
Capacité thermique de la matière sèche, c_{p_s} (J kg ⁻¹ K ⁻¹)		1361	(Ni et Datta, 1999)
Perméabilité intrinsèque, K_v (m ²)		1×10^{-13}	Ajusté
Masse molaire de l'eau, M_v (kg mol ⁻¹)		0,018	
Constante des gaz parfaits, R (J mol ⁻¹ K ⁻¹)		8,314	
Fraction volumique initiale du vapeur, ε_v^0	DII-0,0	0,162	Estimé
	DII-1,5	0,285	Estimé
	DII-3,0	0,462	Estimé
Fraction volumique initiale de la matière sèche, ε_s	DII-0,0	0,065	Estimé
	DII-1,5	0,191	Estimé
	DII-3,0	0,200	Estimé
Coefficient de convection, h_{conv} (W m ⁻² K ⁻¹)		2000	
Anthocyanes initial, $A^{(0)}$ (mg kg ⁻¹ MSNH)	DII-0,0	3365	Section 2.3
	DII-1,5	639	Section 2.3
	DII-3,0	321	Section 2.3
Température de l'huile, T^∞ (°C)		140	
Intervalle de transition (fonction Heaviside), ΔT (K)		1	
Viscosité de la vapeur, μ_v (kg m ⁻¹ s ⁻¹)		$1,25 \times 10^{-5}$	(Perré, 1995)
Densité intrinsèque de la matière sèche ρ_s^* (kg m ⁻³)		1600	(Farkas <i>et al.</i> , 1996a)
Densité intrinsèque de l'eau ρ_ℓ^* (kg m ⁻³)		1000	

5.3.3 Résolution numérique

Le modèle se compose de trois variables, la température $T^{(r,z,t)}$, la pression $p^{(r,z,t)}$ et la teneur en anthocyanes $A^{(r,z,t)}$, et le système a été résolu en utilisant la méthode des éléments finis sur le code commercial Comsol MultiphysicsTM (Comsol Inc., Stockholm, Suède). La géométrie et le maillage ont été créés dans Comsol. Le maillage d'éléments finis se composait de triangles avec 3 nœuds par élément. Le nombre total

d'éléments utilisés ont été 122. Les polynômes de Lagrange (fonction de l'ordre 2) ont été la fonction d'interpolation. Le problème linéarisé a été résolu à chaque temps par la méthode UMFPACK (« *unsymmetric multifrontal method and direct sparse LU factorization* »).

Chapitre III : Résultats

Les résultats de ce travail s'organisent autour de cinq articles scientifiques (1 publié, 1 accepté, 2 soumis et 1 en préparation) qui correspondent chacun aux étapes suivies pour atteindre l'objectif général de l'étude (**Figure I.1**). Ce chapitre propose dans un premier temps une analyse cinétique de la dégradation des anthocyanes et brunissement non-enzymatique en milieu liquide (jus de mûre reconstitué) (**Publication #1**) ; puis en milieu modèle bi-phasique (jus de mûre-sable de Fontainebleau) afin d'évaluer l'impact d'une réduction de l'activité de l'eau sur la dégradation des anthocyanes à très hautes températures (100–140 °C) en système fermé. Pour cette analyse, deux démarches ont été présentées : une première où l'homogénéité du champ de température a été supposée au sein d'un réacteur (**Publication #2**), et la seconde analyse, a pris en compte l'hétérogénéité du champ de température à l'aide d'un modèle en 3D de la cellule de traitement thermique (**Publication #3**). Ensuite, l'impact de trois opérations unitaires (DII, stérilisation et friture) sur le devenir des anthocyanes sera analysée et évaluera l'impact des processus de transfert d'énergie avec ou sans transfert de matière (eau, sucre et huile) impliqués dans la dégradation des anthocyanes. Enfin, des règles de conduite seront proposées pour les deux procédés associant chacun deux opérations unitaires, une opération de formulation (DII) et un traitement à très haute température (Stérilisation (**Publication #4**) et friture (**Publication #5**) afin de privilégier la conservation des anthocyanes sur des produits réels à base de papaye verte.

6 Publication #1 : Cinétiques de dégradation des anthocyanes et brunissement non enzymatique dans un jus de mûre reconstitué traité à haute température (100–180 °C)

La dégradation des anthocyanes et l'indice de brunissement non enzymatique (BNE) ont été déterminés dans un jus de mûre reconstitué traité à haute température dans une cellule fermé hermétiquement. L'analyse statistique a démontré que quand la gamme de température (100–180 °C) se divise en deux sous gammes (100–140 et 140–180 °C) pour la dégradation d'anthocyanes, les cinétiques de réactions sont bien représentées par deux réactions séquentielles de premier ordre. La valeur de l'énergie d'activation de l'indice de brunissement non enzymatique de 100 à 180 °C (106 kJ mol^{-1}) a été légèrement supérieure à la valeur des anthocyanes pour la gamme de température inférieur (92 kJ mol^{-1}), mais a été plus que le double de la valeur pour la gamme supérieure (44 kJ mol^{-1}). La constante de réaction à 140 °C pour la dégradation d'anthocyanes ($3,5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) a été deux fois la valeur pour l'indice de brunissement non enzymatique ($1,6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$). De ce fait, la dégradation d'anthocyanes a été plus rapide que l'apparition des produits du brunissement non enzymatique. La méthode non isotherme développée permet l'estimation des paramètres cinétiques et la génération de profils de température des procédés thermiques qui aideront à préserver les propriétés nutritionnelles des aliments pendant les traitements thermiques à haute température.

Kinetics of Anthocyanin degradation and Browning in Reconstituted Blackberry Juice Treated at High Temperatures (100–180 °C)

NADIARID JIMÉNEZ¹, PHILIPPE BOHUON^{2*}, JANICE LIMA³, MANUEL DORNIER²,
FABRICE VAILLANT⁴, AND ANA MERCEDES PÉREZ⁵

¹Escuela de Tecnología de Alimentos, Universidad de Costa Rica, Apartado Postal 11501–2060,
San José, Costa Rica

²Montpellier SupAgro, UMR QualiSud, 1101 avenue Agropolis, CS 24501, 34093 Montpellier Cedex 5,
France

³Embrapa Agroindústria Tropical, Rua Dra Sara Mesquita, 2270 - Planalto do Pici, CEP 60511–110,
Fortaleza, Ceará, Brazil

⁴CIRAD, UMR QualiSud, 40/15, 73 rue Jean François Breton, 34398 Montpellier Cedex 5, France

⁵Centro Nacional de Ciencia y Tecnología de Alimentos (CITA), Universidad de Costa Rica,
Apartado Postal 11501–2060, San José, Costa Rica

*Author to whom correspondence should be addressed (telephone +33 4 67 615726;
fax +33 4 67 615728; e-mail philippe.bohuon@supagro.inra.fr)

Abstract

Monomeric anthocyanin degradation and non-enzymatic browning (*NEB*) index have been determined in reconstituted blackberry juice heated at high temperature in a hermetically sealed cell. Statistical analysis demonstrated that, when the temperature range (100-180 °C) was divided into two sub-ranges (100–140 and 140–180 °C) for anthocyanin degradation, reaction kinetics were well represented by two sequential first-order reactions. The activation energy for *NEB* from 100 to 180 °C (106 kJ mol⁻¹) was slightly higher than the anthocyanins value at the lower temperature range (92 kJ mol⁻¹), but was more than twice the value for the higher range (44 kJ mol⁻¹). The reaction rate constant at 140 °C for anthocyanin degradation ($3.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) was two times that for the *NEB* index ($1.6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$). Hence, anthocyanin degradation was faster than the appearance of *NEB* products. The non-isothermal method developed allows estimating kinetic parameters and thereby generating temperature profiles of heat processes that would help preserve the nutritional properties of foods during high-temperature processes.

Keywords: Blackberry juice; kinetics modeling; anthocyanins; non-enzymatic browning; heat treatment

6.1 Introduction

Blackberries are particularly interesting because of their high contents of phenolic compounds, especially of ellagitannins and anthocyanins (Mertz *et al.*, 2007; Siriwoharn *et al.*, 2004). These compounds possess a significant antioxidant capacity (free-radical scavenging and metal chelating). Hence, they play a potentially beneficial role in human health by reducing risks of cancer, cardiovascular disease, and other pathologies (Clifford et Scalbert, 2000; Prior, 2004).

Anthocyanins are polyphenolic pigments, responsible for the red, blue, and purple colors of many fruits and vegetables. However, they readily degrade during food processing and storage, being highly reactive to factors such as oxygen, light, pH, and temperature. The last two in particular may dramatically affect color quality and the nutritional properties of products (Wrolstad *et al.*, 2005).

Food processing usually involves the use of heat treatments to effectively preserve foodstuffs and provide desirable sensory properties. However, nutritional quality is often compromised. If optimal color, and nutritional and functional qualities are to be maintained, anthocyanin degradation must be minimized during processing (Sadilova *et al.*, 2006).

Several authors have studied the heat degradation of anthocyanins (Cao *et al.*, 2009; Cemeroglu *et al.*, 1994; Cisse *et al.*, 2009; Debicki-Pospisil *et al.*, 1983; Harbourne *et al.*, 2008; Kirca *et al.*, 2007; Mishra *et al.*, 2008; Reyes et Cisneros-Zevallos, 2007; Wang et Xu, 2007; Yang *et al.*, 2008) and have reported on kinetic parameters (activation energy and reaction rate constant) for a wide variety of anthocyanin-rich products (**Table III.1.1**). The parameters were obtained through first-order kinetics and modeling temperature dependence according to the Arrhenius equation. Most of the studies were conducted at temperatures below 100 °C, which may be considered as isothermal treatments.

However, some heat processes for anthocyanin-rich foodstuffs involve temperatures of more than 100 °C, for example, vacuum-frying blue potatoes (Da Silva et Moreira, 2008), sterilizing grape pomace (Mishra *et al.*, 2008), extruding corn meal with blueberry and grape anthocyanins for breakfast cereals (Camire *et al.*, 2002), and spray-drying açai pulp (Tonon *et al.*, 2008).

Table III.1.1. Published data for kinetic parameters (activation energy E_a and rate constant k) of anthocyanins thermal degradation of some products.

Reference	Product	Temperature range (°C)	Anthocyanins determination	E_a (kJ mol ⁻¹)	k (×10 ⁻⁶ s ⁻¹)
(Cisse <i>et al.</i> , 2009)	Blood orange juice	30–90	pH differential	66.0	14.6–166.0
	Blackberry juice			37.0	8.1–74.8
	Roselle extract			51.1	2.9–75.1
(Cao <i>et al.</i> , 2009)	Blood orange cyanidin 3-glucoside	70–90	pH differential	75.4	14.8–63.3
			RP-HPLC	74.6	15.3–64.6
	cyanidin 3-(6"-malonyl) glucoside		pH differential	79.5	10.3–47.8
			RP-HPLC	75.8	16.4–70.7
(Harbourn <i>et al.</i> , 2008)	Blackcurrant juice	4–140	pH differential	81 ± 3	0.04–2765
(Mishra <i>et al.</i> , 2008)	Grape pomace	126.7	HPLC	65 ± 33	2382 ± 100
(Yang <i>et al.</i> , 2008)	Purple corn cob (pH 4)	70–90	pH differential	18.3	16.6–25.7
(Wang <i>et al.</i> , 2007)	Blackberry juice (8.9°Brix)	60–90	pH differential	58.9	11.5–65.7
(Reyes <i>et al.</i> , 2007)	Purple-flesh potatoes	25–98	Color retention	72.5	0.19–90.5
	Red-flesh potatoes			66.7	0.08–20.1
	Grape			75.0	0.17–79.2
	Purple carrot			81.3	0.03–27.9
(Kirca <i>et al.</i> , 2007)	Black carrot (pH 2.5)	70–90	pH differential	78.1	7.7–34.5
(Cemeroglu <i>et al.</i> , 1994)	Sour cherry juice (15°Brix)	50–80	pH differential	68.5	1.1–9.4
(Debicki-Pospisil <i>et al.</i> , 1983)	Blackberry juice (BJ)	24–70	pH differential	61.8	0.7–196.4
	BJ + HMF ^a			54.6	1.2–232.5
	BJ + Furfural			52.9	1.3–246.4

^a HMF : 5-Hydroxymethylfurfural

Few kinetic data obtained at higher temperatures have also been published (Harbourn *et al.*, 2008; Mishra *et al.*, 2008). Nonetheless, at temperatures of more than 100 °C, heat treatments are non-isothermal, as the heating and cooling stages are too long to be ignored. Non-isothermal methods must therefore be used to estimate the kinetic parameters at these high temperatures (Harbourn *et al.*, 2008).

Such methods evaluate the cumulative effect of time-temperature history ($T^{(t)}$) on anthocyanin degradation ($A^{(t)}$) and non-enzymatic browning ($B^{(t)}$) through the determination of kinetic parameters (E_a and k_{ref}). These parameters are obtained by

minimizing the sum of squares error (*SSE*) between experimental and predicted data. As the model is nonlinear for parameters, no explicit analytical solutions are available for the confidence intervals. Hence, the confidence interval for each parameter must be determined by methods such as the Monte Carlo simulations (Hessler, 1997).

This study aimed, first, to experimentally quantify in reconstituted blackberry juice the total monomeric anthocyanin content ($A^{(t)}$), total polyphenol content, antioxidant capacity (*ORAC*), and non-enzymatic browning index ($B^{(t)}$) during heat treatments; second, to develop a kinetic model to describe $A^{(t)}$ and $B^{(t)}$ in heat situations, using a non-isothermal method; and third, to discuss the advantages of using high-temperature short-time (HTST) treatments for blackberries to reduce the impact of heat on product quality during different food processes.

6.2 Materials and methods

6.2.1 Blackberry juice

Fully ripe tropical highland blackberries (*Rubus adenotrichus*) were harvested in Cartago region, Costa Rica (1500 m above sea level) and frozen at -20°C . The frozen blackberries were then thawed at 5°C for 24 h and pressed with a discontinuous hydraulic press (OTC-25-ton H-frame Hydraulic Shop Press, Series Y125, Owatonna, MN, USA) to obtain the juice. The juice was then freeze-dried and vacuum-packed in laminated metallic bags, and kept frozen at -18°C .

6.2.2 Preparing reconstituted blackberry juice

Lyophilized blackberry juice was reconstituted by dilution at $10\text{ g } 100\text{ mL}^{-1}$ with distilled water and mixed at 1800 rpm for 30 min in a vibrating shaker (Heidolph® multi reax, Schwabach, Germany). The juice was degasified before heat treatment by bubbling argon for 30 min until the dissolved oxygen concentration was less than 1 mg L^{-1} , as determined by a MultiLine P3 pH/Oximeter with a Cellox 325 probe (WTW, Weilheim, Germany).

6.2.3 Heating device and conditions

Reconstituted blackberry juice was pipetted into the test cell at room temperature ($T^0=21\pm3^{\circ}\text{C}$). Juice was heated in a hermetically sealed test cell (**Figure III.1.1**) that was custom-designed in stainless steel (type 316). The inner diameter was 50 mm and

the inner height 7 mm. Reactor capacity was 1×10^{-2} L of samples.

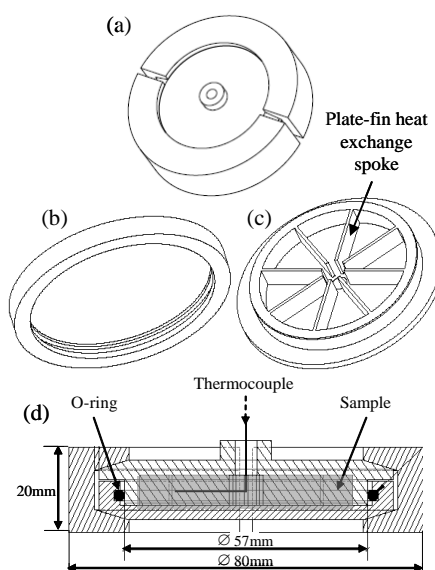


Figure III.1.1. Schematic diagram of test cell. (a) General assembly, (b) Cell cap, (c) Cell cupel, (d) Lateral view of cell assembly.

To improve heating uniformity, the test cell was divided into eight compartments by plate-fin spokes that were 1 mm thick to increase heat exchange. Sample temperatures within the closed reactor were recorded every five seconds with a 1.5 mm thick type J thermocouple with a stainless steel sheath (model 405–163, TC Direct, Dardilly, France) located at the geometrical center of one compartment and connected to a data logger (ALMEMO® 2290-8 V5, Ahlborn, Holzkirchen, Germany), using AMR Data-Control V5.13 Software (Ahlborn, Holzkirchen, Germany). The test-cell thermocouple was calibrated in an oil bath against a pre-calibrated thermometer and all temperature measurements corrected. A Viton® O-ring ($\varnothing = 56.82 \times 2.62$ mm) ensured the test cell's hermetic sealing, preventing mass transfer of water and oil, which could interfere in component degradation.

Heat treatment was performed in two consecutive oil baths with thermostats. The first bath, a four liter oil bath (MR Hei-End, Magnetic Hotplate Stirrer, Heidolph Instruments, Schwabach, Germany) was maintained at a high temperature ($T^\infty = 195$ °C) to quickly increase juice temperature. The bulk temperature (T^∞) was achieved due to silicon oil (Thermofluid P20.275.50, Huber Kältemaschinenbau, Offenburg, Germany) and controlled with a Pt 100 temperature sensor (Heidolph Instruments, Schwabach, Germany). The second bath, a five liter deep-fat fryer (model KPB 50, Kenwood, Villepinte, France), was heated to trial temperatures ($T^\infty = 100$ – 180 °C). The time

interval between the first and second thermostat oil baths did not exceed 3 s. In each bath, the bulk of the oil volume was stirred at 1200 rpm with an electronic overhead stirrer (IKA–Werke, Staufen, Germany). The radial flow of the stirring unit produced turbulence and ensured homogenization of the temperature field. When the reactor was first plunged into the oil, the maximum local temperature variation was 5 °C below T^∞ . The test cell was held and maintained submerged with a wire.

For the kinetic experiments, samples were taken at different heating times, which were chosen according to treatment temperatures. After each heat treatment, the test cell was immediately cooled in an ice-water bath and dried with paper towel. The sample was then removed from the cell and stored at 4 °C overnight until analysis.

After heat treatment, the juice was centrifuged at 12 074×g for 10 min, using a Sigma 1-15 Microfuge (Fisher Bioblock Scientific, Illkirch, France). It was then filtered with a Minisart® SRP 25 filter (0.45 µm pore size; Sartorius AG, Göttingen, Germany) to separate suspended solids formed during heating and cooling.

6.2.4 Analytical methods

6.2.4.1 Physicochemical analysis

Reconstituted blackberry juice was analyzed for pH, titratable acidity (citric acid at g L⁻¹), and total soluble solids (g kg⁻¹), using standard methods (AOAC, 1990). All analyses were done in quintuplicate and results reported with 95 % confidence intervals (standard deviation × 2.57, where n = 5).

6.2.4.2 Total monomeric anthocyanin content

Total monomeric anthocyanin content ($A^{(t)}$) was determined by the pH differential method (Giusti et Wrolstad, 2001; Lee *et al.*, 2005). Juice absorbance was measured at pH 1.0 and 4.5 at wavelengths of maximum absorbance (510 nm) and at 700 nm to correct for haze. Measurements were performed with a microplate spectrofluorimeter (Infinite® 200, Tecan France S.A.S., Lyon, France), using 96-well polypropylene plates. Total monomeric anthocyanins were expressed as cyanidin 3-glucoside equivalents, the most prevalent anthocyanin in *R. adenotrichus* at 95 % (Mertz *et al.*, 2007):

$$A^{(t)} (mg \cdot L^{-1}) = \frac{A \times MW \times DF}{\epsilon \times l} \times 10^3 \quad (28)$$

where, A or absorbance = $(A_{510\text{nm}} - A_{700\text{nm}})_{\text{pH}1.0} - (A_{510\text{nm}} - A_{700\text{nm}})_{\text{pH}4.5}$; MW or molecular weight = 449.2 g mol^{-1} for cyanidin 3-glucoside; DF or dilution factor = 10 to 50; ϵ or molar extinction coefficient = $26\,900 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; l or path length = 0.52 cm (calculated for the specific well geometry with $200 \mu\text{L}$ of solution) and 10^3 = conversion factor from g to mg.

The pH differential method was validated by comparing selected results with the HPLC method (Mertz *et al.*, 2007), obtaining coefficients of variation between 3 and 7 % (results not shown).

6.2.4.3 Total polyphenol content

The total polyphenol content (TP) was determined by the Folin–Ciocalteu assay as modified according to George *et al.* (2005), and expressed as gallic acid equivalents in mg L^{-1} .

6.2.4.4 Antioxidant capacity

An oxygen radical absorbance capacity ($ORAC$) assay was performed in accordance with Ou *et al.* (2001), using a microplate spectrofluorimeter with 96-well plates made in black polypropylene (Gancel *et al.*, 2008). The $ORAC$ value was expressed as trolox equivalents ($\mu\text{mol L}^{-1}$).

6.2.4.5 Non-enzymatic browning index

Non-enzymatic browning index (B) was calculated according to Buglione et Lozano (2002) for red juices. A microplate spectrofluorimeter was used, with 96-well plates made in transparent polypropylene. The absorbance of reconstituted blackberry juice was measured at pH 1.0 at two wavelengths: 510 nm for anthocyanin maximum absorbance, and 420 nm for absorbance of both browning products and anthocyanins. The non-enzymatic browning index was calculated as follows:

$$B = A_{510} / A_{420} \quad (29)$$

The non-enzymatic browning equilibrium value (B^∞) was determined after prolonged heating at high temperature. Reconstituted blackberry juice was heated at 180°C for 30 and 45 min in triplicate. The B index was then calculated. No significant difference ($p < 0.05$) was found between B values for the two heating times, showing that the equilibrium value was reached at $B^\infty = 0.25 \pm 0.02$.

6.2.5 Repeatability of the heat treatment and subsequent physicochemical analyses

To assess the standard error of the heat treatments and subsequent analyses for the different responses, three replicates of the experiment were performed at 140 °C for 1, 2, 4, 6, and 8 min. The resulting standard error was found to be 5 % for monomeric anthocyanin content and 3 % for the non-enzymatic browning index. For the other temperatures (100, 120, 160 and 180 °C), only one experiment was performed for each time.

6.2.6 Kinetic model development

Kinetic modeling was conducted to develop a useful tool, which, in association with a heat transfer model, could predict anthocyanin degradation and non-enzymatic browning in reconstituted blackberry juice exposed to different heat processes (deep-fat frying, spray drying, sterilization, extrusion, and others) under isothermal or non-isothermal conditions (heating, maintaining, and cooling). Equations are therefore presented to evaluate the cumulative effects of any time-temperature history ($T^{(t)}$) on anthocyanin degradation ($A^{(t)}$) and non-enzymatic browning ($B^{(t)}$).

6.2.6.1 Selecting models

Two cases were considered for the description of the anthocyanin content ($A^{(t)}$) and non-enzymatic browning index ($B^{(t)}$) behavior during heat treatment.

Case 1: $A^{(t)}$ and $B^{(t)}$ reactions were described in terms of one irreversible first-order kinetic.

$$\frac{dX^{(t)}}{dt} = -k_X X^{(t)} \quad (30)$$

where $X^{(t)}$ could be $A^{(t)}$ or $(B^{(t)} - B^\infty)$; k_X is the rate constants. B^∞ was determined experimentally as $B^\infty = 0.25 \pm 0.02$.

Case 2: $A^{(t)}$ and $B^{(t)}$ reactions were described in terms of two sequential irreversible first-order kinetics

$$\frac{dX^{(t)}}{dt} = -(k_{X1} + k_{X2}) X^{(t)} \quad \text{with} \quad \begin{cases} k_{X1} = 0 \text{ at } T^{(t)} > T_{transition} \\ k_{X2} = 0 \text{ at } T^{(t)} \leq T_{transition} \end{cases} \quad (31)$$

where $X^{(t)}$ could be $A^{(t)}$ or $(B^{(t)} - B^\infty)$; k_{X1} and k_{X2} are the rate constants at the first and second temperature range.

The rate constant k_X or k_{Xi} (s^{-1}) varied with the system's absolute temperature,

T (K), according to the Arrhenius law, as follows:

$$k_{Xi} = k_{Xi\text{ref}} \exp \left[\frac{-E_{aXi}}{R} \left(\frac{1}{T^{(t)}} - \frac{1}{T_{ref\ i}} \right) \right] \quad (32)$$

where $k_{Xi\text{ref}}$, E_{aXi} , and R were, respectively, the rate constant at the reference temperature (s^{-1}), the apparent activation energy (J mol^{-1}) for the rate constant during the i temperature range, and the gas constant ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$). The reference temperature was chosen from the middle of the i studied temperature range, expressed as follows:

$$T_{ref\ i} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n T_i \quad (33)$$

During heat treatment, non-isothermal stages (heating, maintaining, and cooling) were recorded. Each time-temperature profile ($T^{(t)}$; **Figure III.1.2**) was fitted with a cubic smoothing spline (MATLAB[®], version 6.5, The MathWorks Inc., Natick, MA, USA).

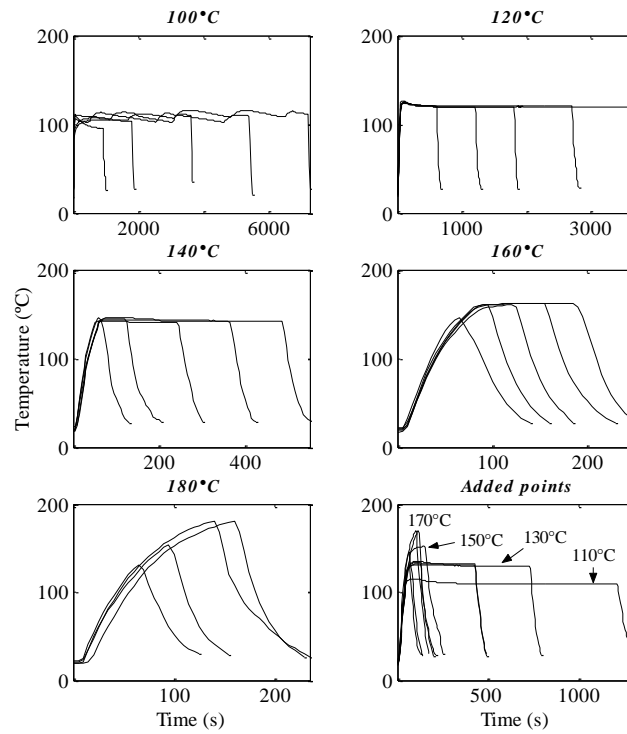


Figure III.1.2. Time-temperature profiles ($T^{(t)}$) for reconstituted blackberry juice samples heated from 100 to 180 °C in a hermetically sealed cell.

6.2.6.2 Parameter estimation and statistical methods

The non-isothermal degradation of compound X during heat treatment was taken into account in equations (30) or (31) with (32). Hence, the X value, predicted at time t ($\hat{X}^{(t)}$), was calculated by time integration (general case 2), as follows:

$$\hat{X}^{(t)} / X^0 = \exp(-k_{X1ref} \beta_{X1} - k_{X2ref} \beta_{X2}) \quad \text{with} \quad \begin{cases} k_{X1ref} = 0 \text{ at } T^{(t)} > T_{transition} \\ k_{X2ref} = 0 \text{ at } T^{(t)} \leq T_{transition} \end{cases} \quad (34)$$

where $\hat{X}^{(t)} = \hat{A}^{(t)}$, or $\hat{X}^{(t)} = (\hat{B}^{(t)} - B^\infty)$, for anthocyanin content kinetic or non-enzymatic browning index kinetic, respectively. β_{Xi} is the time-temperature history for X during the i temperature range, and corresponds to the equivalent isothermal time at the reference temperature (T_{refi}).

$$\beta_{Xi} = \int_0^t \exp \left[\frac{-E_{aXi}}{R} \left(\frac{1}{T^{(t)}} - \frac{1}{T_{refi}} \right) \right] dt \quad (35)$$

The integral of equation (35) was calculated as the direct analytical integral of the cubic smoothing spline function of $\exp \left[-E_{aXi} (1/T^{(t)} - 1/T_{refi}) / R \right]$ with a regularization parameter of 0.99 (MATLAB[®], version 6.5, The MathWorks Inc., Natick, MA, USA). There were two parameters ($k_{Xi ref}$ and E_{aXi}) to be estimated from the collected data.

As the model was nonlinear for parameters, the parameters cannot be solved directly, but must be solved by nonlinear regression. The parameters were iteratively adjusted to the goodness-of-fit merit function, using the minimization procedure of the Nelder–Mead simplex method (Lagarias *et al.*, 1998), with the MATLAB[®] software (MATLAB[®], version 6.5, The MathWorks Inc., Natick, MA, USA). This merit function was the mean of squares error (MSE) between experimental ($X^{(t)}$) and predicted ($\hat{X}^{(t)}$) data:

$$MSE = \frac{1}{(n-p)} \sum_{i=1}^n \left(\hat{X}^{(t_i)} - X^{(t_i)} \right)^2 \quad (36)$$

where, n is the number of data, and p the number of parameters (here, $p = 2$).

The minimum of the merit function was searched with different initial values for the parameters to avoid obtaining a local minimum (van Boekel, 1996). Because the model was nonlinear for parameters, no explicit analytical solutions could be obtained for the confidence intervals, resulting only in approximate values (van Boekel, 1996).

Consequently, the confidence interval for each parameter was determined via Monte Carlo method (Hessler, 1997). There were four steps involved in our method.

Step 1: The generation of a large number of simulated data sets from the experimental values. Simulated data ($\tilde{X}^{(t)}$) was generated by superposition of a pseudo random noise on the experimental data ($X^{(t)}$). The noise reflected the experimental uncertainty ($u_{X^{(t)}}$).

$$\tilde{X}^{(t)} = X^{(t)} + u_{X^{(t)}} \delta \quad (37)$$

Where, $\tilde{X}^{(t)}$ is the simulated data; $u_{X^{(t)}}$ is the uncertainty of $X^{(t)}$, determined experimentally (equivalent to the standard deviation for a Gaussian distribution); δ is a random number whose elements are normally distributed, with a mean of 0 and a variance of 1. All uncertainties were amplified as follows:

$$U_{X^{(t)}} = \varphi u_{X^{(t)}} \quad (38)$$

Where φ is the covering factor ($\varphi = 1.96$ for 95 % confidence interval) (ISO, 1999).

Step 2: The estimation of kinetic parameters ($k_{Xi ref}$ and E_{aXi}) from each simulated data set. For a given operating condition, m sets of anthocyanin content ($A^{(t)}$) and non-enzymatic browning index ($B^{(t)}$) data were randomly drawn, using equation (37) ($m = 2\,000$). Then, each simulated data set was fitted to determine the best-fit values of the kinetic parameters ($k_{Xi ref}$ and E_{aXi}), and m values of parameters were identified from m separate data sets. The $k_{Xi ref}$ and E_{aXi} were checked for normal distribution, using the Kolmogorov–Smirnov test.

Step 3: The representation of histograms from the tabulated kinetic parameters, to obtain discrete approximations of the model parameters confidence probability distributions. The results were therefore expressed as mean values of parameters ($\bar{k}_{Xi ref}$ and \bar{E}_{aXi}) associated with their standard deviation. All these uncertainties were amplified by factor $\varphi = 1.96$, corresponding to a 95 % confidence interval for parameters. Relative amplified uncertainty, expressed as percentage, was calculated with reference to the mean value obtained after averaging the m values.

Step 4: The analysis of the correlation between the two parameters by the representation of scatter plots ($\Delta k_{Xi ref}$ versus ΔE_{aXi}).

6.3 Results and discussion

6.3.1 Initial characteristics of reconstituted blackberry juice

Table III.1.2 presents the values of some physicochemical properties of the reconstituted blackberry juice. Results are consistent with those reported in literature for blackberry juice (Cisse *et al.*, 2009; Wang et Xu, 2007) and other berries belonging to the *Rubus* genus (Benvenuti *et al.*, 2004), particularly *R. adenotrichus* (Mertz *et al.*, 2007). That is, blackberry juice is a good source of natural antioxidants. The predominance of the anthocyanin cyanidin 3-glucoside in blackberry juice (*R. adenotrichus*) was confirmed by comparing the juice's HPLC chromatograms with those of standard kuromanine (cyanidin 3-glucoside), results not shown.

Table III.1.2. Main characteristics of reconstituted blackberry juice (*Rubus adenotrichus*) used for kinetic experiments (mean values \pm 95 % confidence interval with $n=5$).

	Blackberry juice
pH	2.8 ± 0.1
Total soluble solids (g kg ⁻¹)	88 ± 3
Titrate acidity (g citric acid L ⁻¹)	25 ± 1
Anthocyanins (mg cyanidin 3-glucoside L ⁻¹), A^0	554 ± 13
Total polyphenols (mg gallic acid L ⁻¹)	2936 ± 90
ORAC (μ mol trolox g ⁻¹ of DM)	306 ± 22
Non-enzymatic browning index (A_{510}/A_{420}), B^0	2.43 ± 0.08

6.3.2 Kinetic parameter estimation

Monomeric anthocyanin content ($A^{(t)}$), total polyphenol content ($TP^{(t)}$), antioxidant capacity ($ORAC^{(t)}$), and non-enzymatic browning index ($B^{(t)}$) were measured experimentally in the juice for different time-temperature treatments. The results for $TP^{(t)}$ and $ORAC^{(t)}$ are not considered in our study, as neither presented a defined pattern. They are global measurements that can be affected by the presence of water-soluble Maillard reaction products that may have antioxidant activity (Yilmaz et Toledo, 2005).

For the monomeric anthocyanin content ($A^{(t)}$) and non-enzymatic browning index ($B^{(t)}$), the non-isothermal method was used to estimate kinetic parameters. **Figure III.1.3** shows the residual plots of anthocyanin content (single and sequential first-order kinetics) and non-enzymatic browning index. In **Figure III.1.3a**, for the single first-order kinetic, the residues ($A^{(t_i)} - \hat{A}^{(t_i)}$) of each experimental trial were calculated from the parameters estimated for the temperature range 100 to 180 °C

($E_a=101 \text{ kJ mol}^{-1}$ and $k_{ref}=4\times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, for $T_{ref}=140^\circ\text{C}$). An apparent trend was observed throughout the tests. In the initial section most of the residual content of anthocyanins were underestimated and after 140°C , most of residual content were overestimated. Distribution of residues was considerably improved when a transition temperature of 140°C for the sequential analysis was considered (**Figure III.1.3b**). Residual values of NEB index obtained from a single first-order kinetic are shown in **Figure III.1.3c**, and no specific pattern was observed.

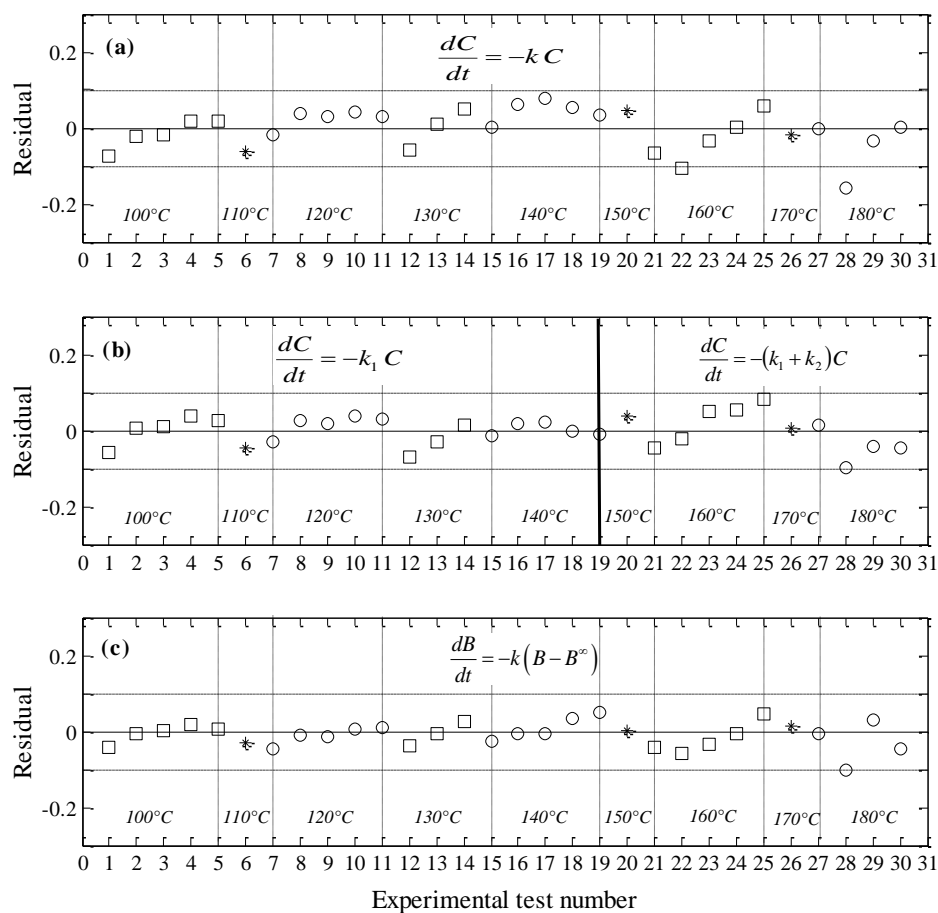


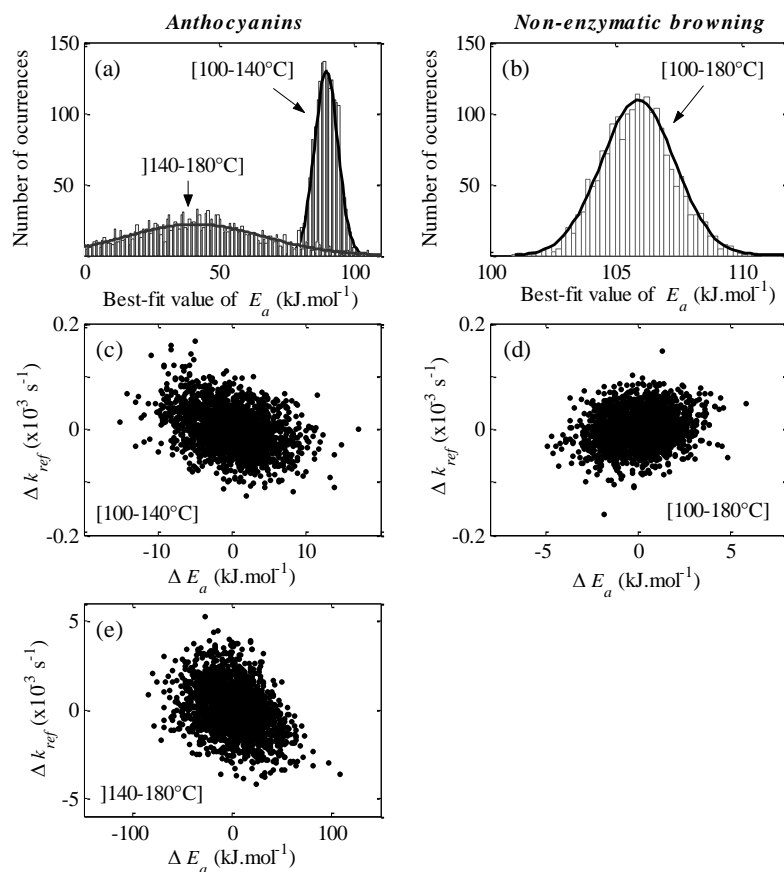
Figure III.1.3. Residual plot of anthocyanin content ($A^{(t)}$) and non-enzymatic browning ($B^{(t)}$) at different temperatures for the single (a, c) and sequential (b) first-order kinetics.

Table III.1.3. Estimated kinetic parameters (\bar{E}_a and \bar{k}_{ref}) of anthocyanins thermal degradation and non-enzymatic browning (mean values \pm 95 % confidence interval determined with Monte-Carlo simulations: 2 000 sets of $A^{(t)}$ and $B^{(t)}$ data randomly with 5 % and 3 % of uncertainty).

Reaction	Temperature range (°C)	T_{ref} (°C)	Optimized parameters		$k_{140^\circ C}^a$ ($\times 10^{-3} s^{-1}$)	$RMSE^b$
			\bar{E}_a (kJ mol $^{-1}$)	\bar{k}_{ref} ($\times 10^{-3} s^{-1}$)		
Anthocyanins ($A^{(t)} / A^0$)	[100-140]	120	92 ± 8	0.90 ± 0.08	3.5 ± 0.5	0.06
]140-180]	160	44 ± 40	20 ± 3	11 ± 7	0.12
Non-enzymatic browning ($B^{(t)} - B^\infty$) / ($B^0 - B^\infty$)	[100-180]	140	107 ± 3	1.62 ± 0.07	1.62 ± 0.07	0.04

^a Reaction rate constant at 140 °C; ^b $RMSE$: mean of root square error between experimental and predicted $A^{(t)}$ and $B^{(t)}$ data

Table III.1.3 shows the optimized kinetic parameters for $A^{(t)}$ and $B^{(t)}$, considering two sequential first-order kinetics for the anthocyanins thermal degradation. The confidence intervals of these kinetic parameters were determined via Monte Carlo simulations, using 2 000 data sets that generate the same number of best-fit values for the kinetic parameters (k_{Xref} and E_{aX}). According to van Boekel (2009c), the Monte Carlo method provides the most accurate probability distribution of the model parameters, and it also provides information on the correlation between parameters. **Figure III.1.4** shows the results of the Monte-Carlo simulations, where a normal distribution of the parameter E_a was obtained for $A^{(t)}$ and $B^{(t)}$ as shown in **Figures III.1.4a** and **4b**. In **Figures III.1.4a**, a large standard deviation was observed for the activation energy of anthocyanins at temperatures above 140 °C, probably due to scarce experimental data computed within this region. **Figures III.1.4c** to **4e** reveals the lack of correlation between the kinetic parameters E_a and k_{ref} for both responses, as a result of reparameterization (van Boekel, 1996, 2009c), through the introduction of a reference temperature.



Figures III.1.4. Monte-Carlo simulations to estimate the uncertainties in the parameters and their correlation for anthocyanin degradation and non-enzymatic browning index. Histogram for activation energy values (solid lines are normal distributions) (a and b), and correlation between E_a and k_{ref} for different temperature ranges (c, d and e). Results of 2 000 simulations.

6.3.3 Monomeric anthocyanin content

Figure III.1.5 illustrates the good fit obtained between experimental data and the lower end of predicted curves, using the optimized kinetic parameters shown in Table III.1.3 for the sequential analysis discussed above ($T_{\text{transition}}=140$ °C).

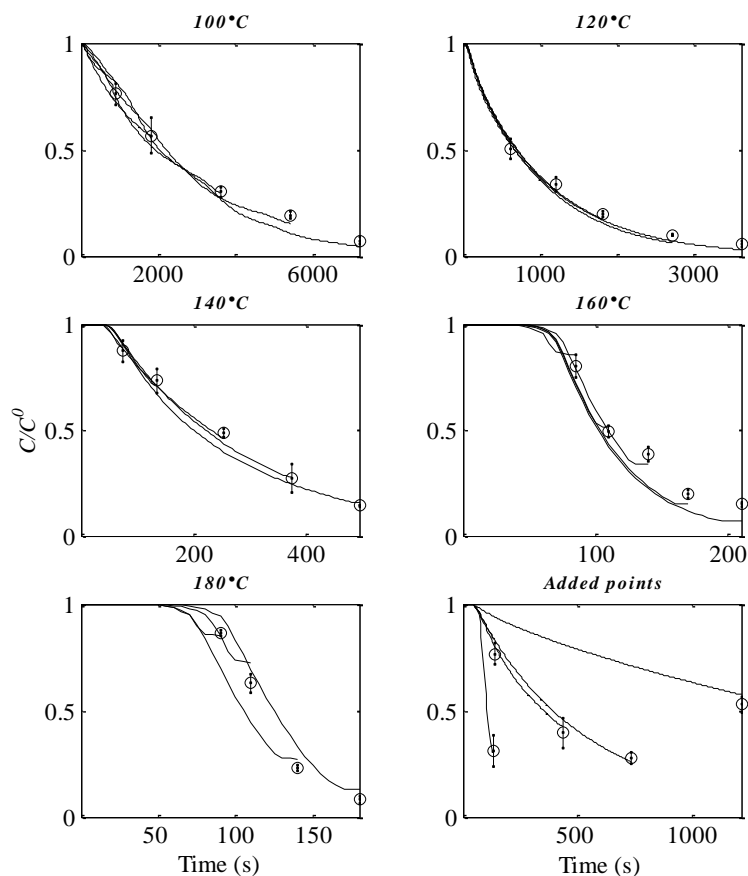


Figure III.1.5. Degradation kinetics of monomeric anthocyanins ($A^{(t)}$) during thermal treatment from 100 to 180 °C. Experimental data (\circ) and predicted curves from two sequential first-order kinetics ([100-140 °C] then]140-180 °C]). Bars represent 95 % confidence interval ($n=5$).

The impact of temperature on anthocyanin degradation is sufficiently significant at higher temperatures that the time scale of the graphs must be changed from 0 to 6 000 s for the 100 °C treatments, and from 0 to 200 s for higher temperatures. In fact, anthocyanin degradation at high temperatures ($T > 140$ °C) is so sudden that, shortly after reaching the set temperature (**Figure III.1.2**), the residual concentration ($A^{(t)}/A^0$) is close to zero.

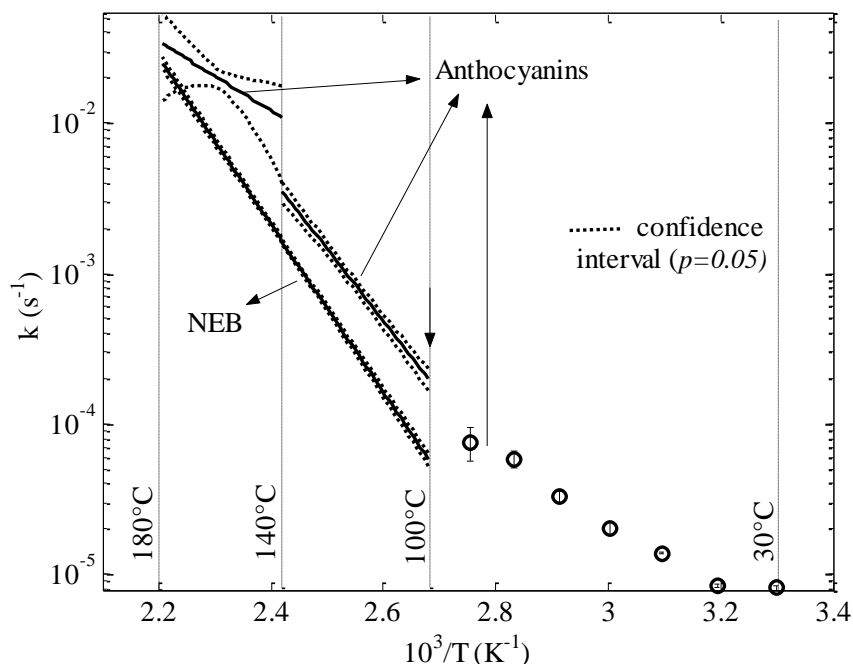


Figure III.1.6. Arrhenius plot describing the temperature dependence of non-enzymatic browning (*NEB*) and anthocyanin degradation rate constant (k) of reconstituted blackberry juice (*R. adenotrichus*) from 30 to 90 °C (Cisse *et al.*, 2009) and 100 to 180 °C (present study).

The temperature dependence of the anthocyanin degradation rate constant (k) in reconstituted blackberry juice is shown in **Figure III.1.6**. Three regions can be seen: low temperatures ($T < 100$ °C), where $E_a = 37$ kJ mol⁻¹ (Cisse *et al.*, 2009); intermediate temperatures ($100 < T \leq 140$ °C), where $E_a = 92 \pm 8$ kJ mol⁻¹; and high temperatures ($T > 140$ °C), where $E_a = 44 \pm 40$ kJ mol⁻¹.

Although differences in slopes suggest different anthocyanin degradation mechanisms at each temperature range, conclusions cannot be made because studies of reaction mechanisms have been conducted only for low temperatures ($T < 100$ °C) (Sadilova *et al.*, 2006). At higher temperatures, many factors may be involved in anthocyanin degradation such as the formation of Maillard reaction products. According to Debicki-Pospisil *et al.* (1983) the presence of furfural and 5-(hydroxymethyl) furfural accelerates the degradation rate of cyanidin 3-glucoside in blackberry juice.

Although some kinetic data have been published for high temperatures (Harbourne *et al.*, 2008; Mishra *et al.*, 2008), the optimized parameters shown in **Table III.1.3** present no significant difference with those reported by Harbourne *et al.* (2008) for blackcurrant juice at 140 °C (**Table III.1.1**). The relevance of considering heat treatments of more than 100 °C as non-isothermal was confirmed when comparing

the kinetic parameters obtained by the traditional 2-step procedure (Harbourne *et al.*, 2008) for isothermal treatment with those of the non-isothermal method used in our study. For example, in our case, the estimated activation energy (E_a) for $A^{(t)}$ was $92 \pm 8 \text{ kJ mol}^{-1}$ (T : [100–140 °C]); whereas, for the same data, if the heat treatments were assumed as isothermal the calculated E_a for $A^{(t)}$ would be 74 kJ mol^{-1} . The latter value is closer to those reported in literature for heat treatment at $T < 100 \text{ °C}$ (Table III.1.1).

6.3.4 Non-enzymatic browning

Figure III.1. 7 shows the good fit between experimental data and the lower end of the predicted curves, using the kinetic parameters presented in Table III.1.3 for the non-enzymatic browning index. Good fit is also confirmed by the low root mean square error ($RMSE=0.04$) and the analysis of residues (Figure III.1.3c).

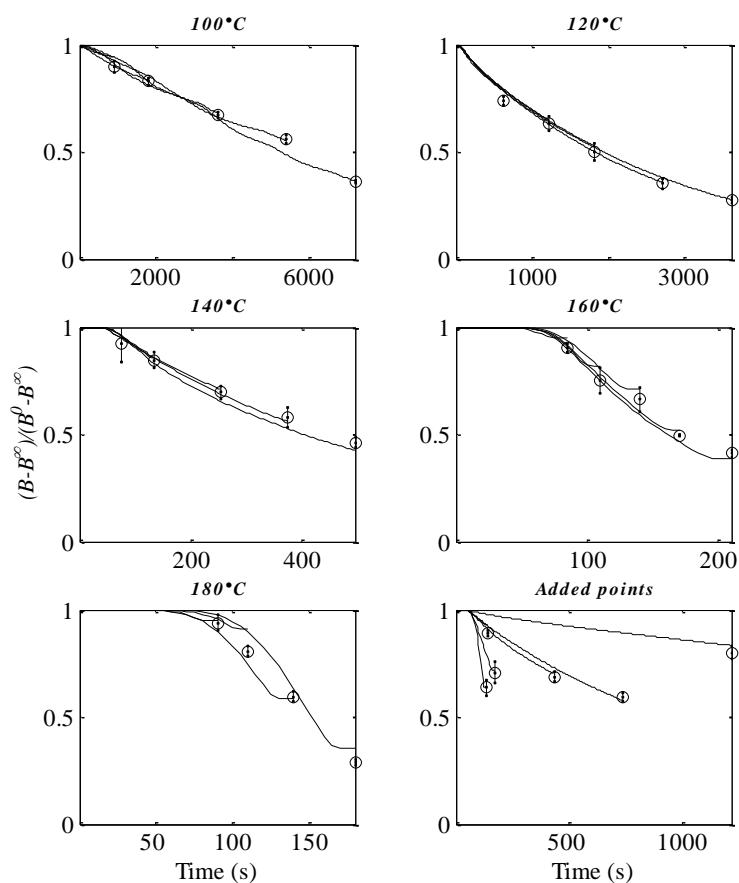


Figure III.1.7. Kinetics of non-enzymatic browning during thermal treatment from 100 to 180 °C. Experimental data (○) and predicted curves for each trial. Bars represent 95 % confidence interval ($n=5$).

The apparent activation energy (E_a) for non-enzymatic browning (T : [100–180 °C]) was slightly higher than the monomeric anthocyanin degradation E_a value at the lower temperature range (92 kJ mol⁻¹), but was more than twice the value for the higher range (44 kJ mol⁻¹). However, the reaction rate constant at 140 °C ($k_{140^\circ\text{C}}$) for non-enzymatic browning ($1.62 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) was about half the value obtained for anthocyanin degradation ($3.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) for T : [100–140 °C]. Therefore, monomeric anthocyanin degradation was faster than the formation of non-enzymatic browning products in reconstituted blackberry juice. This statement shows the importance of improving the understanding of reaction mechanisms involved in anthocyanin degradation and non-enzymatic browning at high temperatures.

6.3.5 Model applications

Figure III.1.8 illustrates the effect of some simulated high-temperature operations, commonly used in agroindustry, on anthocyanin-rich foodstuffs, assuming similar kinetic parameters (E_a and k_{ref}) as those of our study. From any temperature profile, the behavior of residual anthocyanin concentrations ($A^{(t)}/A^0$) can be predicted throughout the heat treatment.

For example, during deep-fat frying, the temperature range is highly heterogeneous: a dried peripheral region is submitted to high temperature (close to oil temperature), whereas the water-rich core is maintained at temperatures close to 100 °C. As a result, the degradation rate is higher in the food's peripheral regions than at the center (Avallone *et al.*, 2009). This may be considered as more of a disadvantage for chips-type products (thin slices) than for French fries-type products (thick slices), which possess a large volume in relation to their surface.

Another example is to compare conventional with high-temperature short-time (HTST) sterilization treatments, using the same F-value (here $F_0=2.8$ min, with $T_{ref}=121.11$ °C and $z=10$ °C), thus demonstrating the advantages of using HTST heat treatments for anthocyanin-rich products to reduce the impact of heat on product quality during different food processes. The equivalent isothermal time β_x , calculated from equation (35) with $T_{ref}=140$ °C, permits the comparison of anthocyanin degradation across a variety of heat treatments. **Figure III.1.8** shows how the deep-fat frying of thin slices can greatly affect anthocyanin degradation, compared with other operations. Similar effects are also found between spray-drying ($t_{process} = 13$ s) and HTST

sterilization ($t_{process} = 150$ s), despite different processing times.

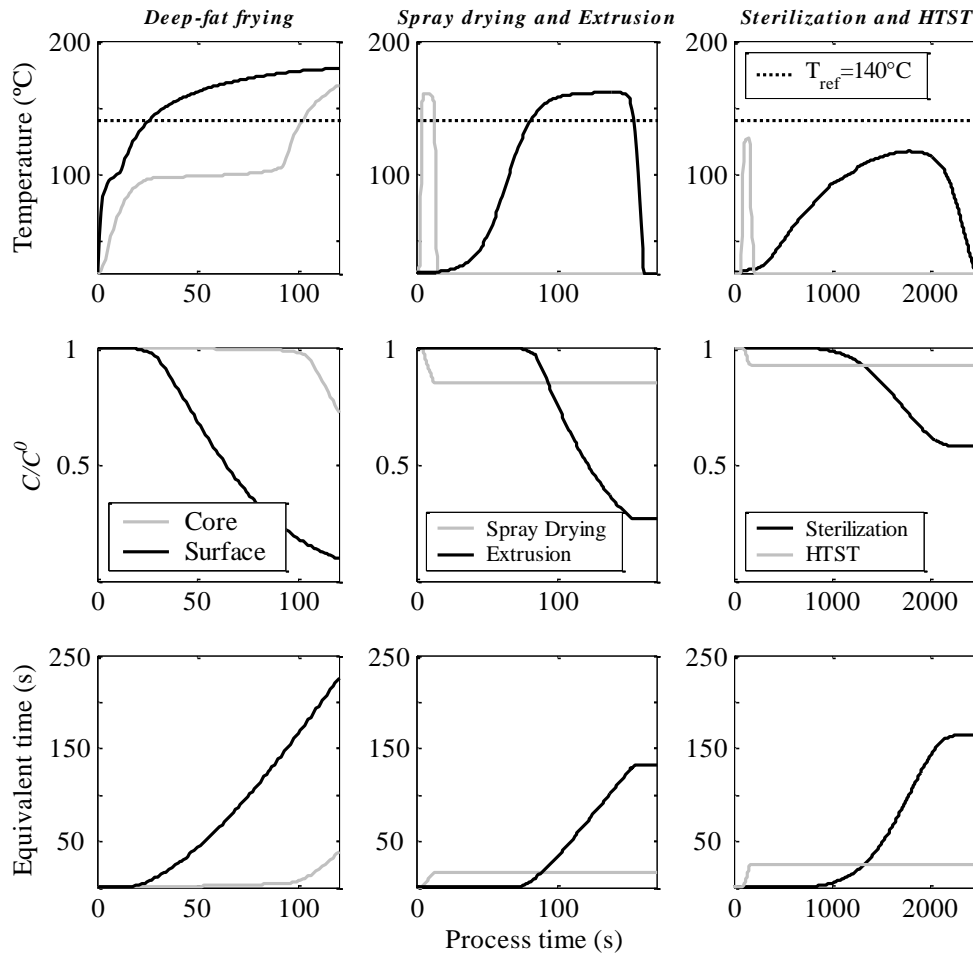


Figure III.1.8. Simulated non-isothermal heating profiles, anthocyanin degradation curves and equivalent isothermal time (with $T_{ref} = 140^\circ\text{C}$) for different applications: deep-fat frying, spray drying, extrusion, conventional and HTST sterilization.

The application of the kinetic model therefore allows the generation and adjustment of temperature profiles of heat processes to better achieve expected results (Peleg *et al.*, 2008). Such results may include the improved preservation of the nutritional qualities of heat-sensitive fruits and vegetables during high-temperature processing.

7 Publication #2 : Effet de l'activité d'eau dans les cinétiques de dégradation d'anthocyanes et brunissement à haute température (100–140 °C)

L'effet de l'activité de l'eau dans la dégradation des anthocyanes et l'indice de brunissement non enzymatique a été déterminé dans un système de jus de mûre traité à haute température. Les échantillons de jus de mûre mélangés à du sable de Fontainebleau à trois différentes activités d'eau (a_w de 0,34, 0,76 et 0,95) et ayant la même concentration d'anthocyanes (51 ± 4 mg 100g^{-1} MF) ont été chauffés dans des conditions non-isothermes (100 to 140 °C) dans un réacteur hermétiquement fermé. Les cinétiques de réaction sont bien représentées par des modèles de réactions de premier ordre. Une méthode non-isotherme a été utilisée pour identifier les paramètres de la cinétique, et l'intervalle de confiance pour chaque paramètre a été déterminé via la méthode de Monte-Carlo. Les paramètres estimés ont révélé une augmentation dans la constante de réaction de la dégradation des anthocyanes (k_{ref}) de 0,9 à $3,5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ pendant que l'activité d'eau a diminué de 0,99 à 0,34. Les énergies d'activation correspondantes (E_a) pour les anthocyanes et pour l'indice de brunissement non enzymatique ont été modifiées en moindre mesure par des variations dans l'activité d'eau. Par conséquent, la réduction de l'activité d'eau a eu un effet négatif dans la stabilité des anthocyanes à hautes températures.

Effect of Water Activity on Anthocyanin degradation and Browning Kinetics at High Temperatures (100–140 °C)

Nadiarid Jiménez¹, Philippe Bohuon², Manuel Dornier²,
Catherine Bonazzi^{3,4}, Ana Mercedes Pérez⁵ and Fabrice Vaillant^{6*}

¹Escuela de Tecnología de Alimentos, Universidad de Costa Rica, Apartado Postal 11501–2060,
San José, Costa Rica

²Montpellier SupAgro, UMR QualiSud, 1101 avenue Agropolis, CS 24501, 34093 Montpellier Cedex 5,
France

³AgroParisTech, UMR1145 Ingénierie Procédés Aliments, 91300 Massy, France

⁴INRA, UMR1145 Ingénierie Procédés Aliments, 91300 Massy, France

⁵Centro Nacional de Ciencia y Tecnología de Alimentos (CITA), Universidad de Costa Rica,
Apartado Postal 11501–2060, San José, Costa Rica

⁶CIRAD, UMR QualiSud, TA B-95/15, 73 rue Jean François Breton, 34398 Montpellier Cedex 5, France

*Corresponding author. Tel.: +33 467615519. E-mail address: fabrice.vaillant@cirad.fr (F. Vaillant).

Abstract

The effect of water activity on anthocyanin degradation and non-enzymatic browning (NEB) indices was determined in a blackberry juice system heated to high temperature. Blackberry juice samples mixed with quartz sand at three different water activities (a_w of 0.34, 0.76 and 0.95) and having the same concentration of anthocyanins ($51 \pm 4 \text{ mg } 100\text{g}^{-1} \text{ WB}$) were heated in a hermetically sealed reactor under non-isothermal conditions (100 to 140 °C). Reaction kinetics were well-represented by first-order reaction models. A non-isothermal method was used for the identification of kinetic parameters, and the confidence interval for each parameter was determined via Monte-Carlo simulations. The estimated parameters revealed an increase in the anthocyanin degradation reaction rate constant (k_{ref}) from 0.9 to $3.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ as the water activity decreased from 0.99 to 0.34. The corresponding activation energies (E_a) for anthocyanins and NEB index were modified to a lesser extent by variations in water activity. Hence, the reduction of water activity had a negative effect on anthocyanins stability at high temperatures.

Keywords: Blackberry juice; water activity; kinetic modeling; anthocyanins; non-enzymatic browning; heat treatment

7.1 Introduction

Water activity has been used to assess microbial growth, lipid oxidation and non-enzymatic and enzymatic activity following the manufacture of food products. The effect of water on chemical reactions in foods, whether enzymatic or non-enzymatic, is difficult to attribute to a single mechanism because the reaction mechanisms are complex (Sablani *et al.*, 2007). Anthocyanin degradation and non-enzymatic browning (NEB) are among the chemical reactions that have a pre-eminent influence on the quality of blackberry products that are heated to high temperatures.

Anthocyanins are water-soluble plant pigments that provide color to a variety of vegetables, cereal grains, flowers and fruits such as berries; anthocyanins belong to the class of flavonoid compounds commonly known as plant polyphenols. In the last two decades, interest in anthocyanins has increased because of their use as natural food colorants and their potential health-promoting properties (Andersen, 2009). The preservation of color and the potential health impacts associated with natural pigments are important issues for processed foods that are treated at high temperatures. For example, anthocyanin pigments in fruit snacks or spray-dried food ingredients need to be protected to meet new market requirements for sensory and functional quality. Anthocyanins pigments readily degrade during thermal processing, which has a dramatic impact on color and affects nutritional properties (Jimenez *et al.*, 2010). Relatively little is known about the mechanisms of anthocyanins thermal degradation, except that degradation is primarily caused by oxidation and cleavage of covalent bonds (Patras *et al.*, 2010) (**Figure III.2.1**). Adams (1973) proposed that the hydrolysis of the sugar moiety and the formation of aglycone are the initial steps of cyanidin 3-glucoside degradation in an acidified aqueous solution at 100 °C (Adams, 1973); Piffaut *et al.* (1994) also suggested that thermal degradation of malvidin 3,5-diglucoside at 100 °C starts by the hydrolysis of glucosidic bonds, which destabilizes aglycone and leads to opening of the pyrilium ring and subsequent chalcone formation (Piffaut *et al.*, 1994). Because thermal degradation is assumed to be a hydrolytic reaction, water availability is thought to be essential for anthocyanin degradation (Erlandson et Wrolstad, 1972).

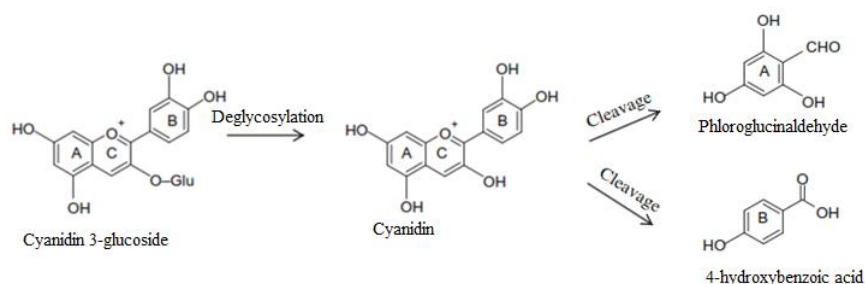


Figure III.2.1. Possible thermal degradation mechanisms of cyanidin 3-glucoside via the hydrolytic pathway (Furtado *et al.*, 1993; Patras *et al.*, 2010).

Several authors have studied the effect of water activity or water content on the degradation of anthocyanins in a variety of food and model systems and reported that anthocyanins degrade more rapidly with increasing water activity. These degradation studies included the following conditions: freeze-dried strawberry puree stored from 11 to 100 % relative humidity at 37 °C (Erlandson et Wrolstad, 1972); anthocyanins in glycerol-water mixture (a_w 0.37 to 0.99) at temperatures of 60–160 °C (Kearsley et Rodriguez, 1981); freeze-dried anthocyanin extract from elderberry stored at 50 °C under various water activity (a_w) conditions (Bronum-Hansen et Flink, 1985); blue grape skin anthocyanins adsorbed onto microcrystalline cellulose (a_w up to 0.7) at temperatures of 15–35 °C (Thakur et Arya, 1989); pelargonin-based anthocyanins with glycerol (a_w 0.4 to 1.0) stored at 25 °C (Garzón et Wrolstad, 2001); *Hibiscus sabdariffa* L. anthocyanins co-lyophilized with pullulan, an amorphous polysaccharide (a_w of 0.3 to 0.8), at 40 °C (Gradinaru *et al.*, 2003); and more recently, grape pomace mixed with wheat pastry flour at 10 %, 20 % and 43 % water content heated isothermally at 80 °C (Lai *et al.*, 2009). However, none of these studies were performed at temperatures above 100 °C when heat treatments are non-isothermal.

In addition to anthocyanin degradation, blackberry products undergo non-enzymatic browning reactions at high temperatures. Non-enzymatic browning refers to the general darkening of a food product due to any reaction not resulting from enzymatic activity and is mainly associated with carbohydrate degradation reactions, such as caramelization and the Maillard reaction (Quintas *et al.*, 2007). The Maillard reaction is a series of reactions that are initiated primarily by aldehyde-amino condensation, whereas caramelization is the common name for a group of reactions that occur when carbohydrates are exposed to high temperatures without the involvement of amino groups (BeMiller et Whistler, 1996). It is generally accepted that non-enzymatic

browning exhibits a maximum reaction rate in intermediate water activity ranges (a_w of 0.5 to 0.8). The proposed explanation is that many of the reactions in the NEB scheme are bimolecular. Therefore, in the high water activity range, the reactants are in solution, and further dilution by water reduces the reaction rate by the well-known law of mass action; thus, the reaction rate is proportional to the reactant concentration, which decreases with increasing water content (Karel et Lund, 2003).

To elucidate the effects of processing parameters (temperature and water activity) on anthocyanin degradation and non-enzymatic browning of blackberry juice, this study had three main goals: 1) to experimentally quantify the total monomeric anthocyanin content ($A^{(t)}$) and the non-enzymatic browning index ($B^{(t)}$) during heat treatments of a blackberry juice–quartz sand system at three different water contents corresponding to different water activities at 25 °C (a_w 0.34, 0.76 and 0.95); 2) to develop a kinetic model to describe the evolution of $A^{(t)}$ and $B^{(t)}$ under non-isothermal heating conditions; and 3) to evaluate the effect of water activity on the kinetics of anthocyanin degradation and non-enzymatic browning reactions.

7.2 Materials and methods

7.2.1 Blackberry juice

Fully ripe tropical highland blackberries (*Rubus adenotrichus*) were harvested in the Cartago region of Costa Rica (1,500 m above sea level) and were frozen at –20 °C. The frozen blackberries were thawed at 5 °C for 24 h and pressed with a discontinuous hydraulic press (OTC 25-ton H-frame Hydraulic Shop Press, Series Y125, Owatonna, MN, USA) to obtain the juice. The juice was then freeze-dried and vacuum-packed in laminated metallic bags, and it was kept frozen at –18 °C.

7.2.2 Preparation of blackberry juice - quartz sand samples

Freeze-dried blackberry juice was reconstituted by dilution at 10 g 100 mL⁻¹ in distilled water and mixed at 1,800 rpm for 30 min in a vibrating shaker (Heidolph® MULTI REAX, Schwabach, Germany). Reconstituted blackberry juice and previously dried Fontainebleau sand (99.8 % SiO₂, VWR International S.A.S., Fontenay-sous-Bois, France) were mixed together at a dry weight ratio of 1:9 (w/w), and the mixture was freeze-dried using a CRYO lyophilizer (Cryonext, Saint Gely du Fesc, France). The resulting powder was homogenized in a ball mill (Dangoumill 300, Prolabo, Paris,

France) with liquid nitrogen to prevent further degradation. The co-lyophilized powder was stored in plastic containers protected from light at 25 °C and in vacuum desiccators to avoid water adsorption.

7.2.3 *Determination of the moisture sorption isotherm*

As an alternative to the commonly used isopiestic method (Sablani *et al.*, 2007), increasing amounts of water were directly added to the co-lyophilized blackberry juice - quartz sand sample to prevent microbial growth in the samples. The samples were placed in a vacuum jar for 48 h to attain equilibrium conditions. Once equilibrium was reached, the moisture content of the sample was gravimetrically measured by drying in a vacuum oven at 70 °C for at least 24 h to determine the mass of solids in the sample (AOAC, 1990). The equilibrium water activity of the samples was determined using a dew-point measuring instrument (Aqualab, model CX-2, Decagon Devices, Inc., Pullman, Washington) at 25 °C. All samples were prepared in triplicate, and the coefficients of variation of the analysis were 2 % and 0.6 % for water content and water activity, respectively.

7.2.4 *Sample preparation at different water activities*

Samples with three different water activities of 0.34, 0.76 and 0.95 at 25 °C (**Figure III.2.2**) were prepared through the addition of appropriate amounts of distilled water onto the mixture, as specified in **Table III.2.1**, followed by further overnight equilibration. At the end of the preparation, the samples presented almost the same concentration of reactant solutes (51 ± 4 mg CGE 100g^{-1} WB). Water activities of the samples at 25 °C were determined in triplicate using a water activity meter (Aqualab, model CX-2, Decagon Devices, Inc., Pullman, WA). Porosity, or the volume fraction of air in the blackberry juice–quartz sand system, was calculated as the difference between the measured bulk or apparent volume and the skeletal or “true” volume (*Webb, 2001*) of each sample. The skeletal volume was measured using a helium pycnometer (Multivolume Pycnometer, model 1305, Micromeritics Instrument Corp., Norcross, GA).

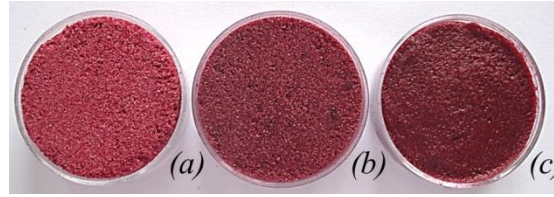


Figure III.2.2. Product appearance before heat treatment. Blackberry juice–quartz sand samples at a_w of 0.34 (a), 0.76 (b) and 0.95 (c).

Table III.2.1. Main characteristics of blackberry juice - quartz sand samples used for kinetic experiments (mean values \pm 95 % confidence interval with $n=5$).

Parameter	Water activity (a_w) at 25 °C			
	0.34 \pm 0.06	0.76 \pm 0.01	0.95 \pm 0.01	0.99 \pm 0.01 ^a
<i>Sample formulation</i> (in mass fraction)				
Freeze-dried blackberry juice	0.099	0.097	0.097	0.100
Water	0.010	0.032	0.133	0.900
Quartz sand	0.891	0.871	0.770	0.000
<i>Sample composition</i>				
Water content, W^0 (g 100 g ⁻¹ DB)	1.1 \pm 0.5	3.3 \pm 0.2	15 \pm 3	910 \pm 57
Anthocyanins, A^0 (mg CGE 100g ⁻¹ WB)	51 \pm 6	50 \pm 3	52 \pm 4	54 \pm 1
Porosity, ε (m ³ m ⁻³) at 20 °C	0.517 \pm 0.005	0.27 \pm 0.01	0.00	0.00

^a Reconstituted blackberry juice

7.2.5 Heating device and conditions

Blackberry juice–quartz sand samples at room temperature ($T^0=21\pm2$ °C) were heated in a hermetically sealed reactor (or cell) that was custom-designed using stainless steel (Jimenez *et al.*, 2010). Samples were compacted into the cell to minimize the porosity of the system. Sample temperatures within the closed reactor were recorded every second using a 1.5 mm thick Type J thermocouple with a stainless steel sheath (model 405-163, TC Direct, Dardilly, France) that was located at the geometrical center of one compartment and connected to a data logger (ALMEMO[®] 2290-8 V5, Ahlborn, Holzkirchen, Germany) with AMR Data-Control V5.13 software (Ahlborn, Holzkirchen, Germany). A Viton[®] O-ring ($\varnothing = 56.82 \times 2.62$ mm) was used to ensure the hermetic sealing of the reactor and prevent any transfer of water or oil that could interfere in the degradation of compounds.

Heat treatment was performed in two consecutive thermostat-controlled oil baths. The

first bath, a 5 L oil bath (Huber CC-304B, heating circulator bath, Huber Kältemaschinenbau, Offenburg, Germany) was maintained at a high temperature ($T^\infty = 250\text{ }^\circ\text{C}$) to quickly increase the sample temperature. The bulk temperature (T^∞) was achieved using silicon oil (Thermofluid P20.275.50, Huber Kältemaschinenbau, Offenburg, Germany) and was controlled with a Pt 100 temperature sensor. The second bath, a 5 L deep-fat fryer (model KPB 50, Kenwood, Villepinte, France), was heated to trial temperatures in the range of 100–140 °C. The time interval between the first and second thermostat oil baths did not exceed 3 s. When the reactor was first plunged into the oil, the maximum variation of the oil temperature was 5 °C below T^∞ . The test cell was supported and constantly submerged using a wire.

For the kinetic experiments, samples were taken out of the oil bath after different heating durations, which were chosen according to the treatment temperatures. After each heat treatment, the reactor was immediately cooled in an ice water bath and wiped with paper towels. The samples were then removed from the cells and stored at $-18\text{ }^\circ\text{C}$ overnight until analysis.

7.2.6 Blackberry juice–quartz sand sample extraction

Five grams of homogenized sample were extracted with 45 mL of distilled water, and the extraction was performed in three stages. At each stage, the sample was stirred at 1800 rpm for 5 min in a vibrating shaker (Heidolph® MULTI REAX, Schwabach, Germany) and centrifuged at $8300\times g$ for 10 min at $10\text{ }^\circ\text{C}$ (Allegra 21 centrifuge, Beckman Coulter, Brea, CA, USA), and the supernatant was separated until a colorless sand residue was obtained. The extract was then filtered using a Minisart SRP 25 filter ($0.45\text{ }\mu\text{m}$ pore size; Sartorius AG, Gottingen, Germany) to separate suspended solids formed during heating and cooling.

7.2.7 Analytical methods

7.2.7.1 Total monomeric anthocyanin content

Total monomeric anthocyanin content was determined using the pH differential method (Lee *et al.*, 2005), which had been previously validated by comparing selected results with the HPLC method (Jimenez *et al.*, 2010). The sample absorbance was measured at pH 1.0 and 4.5 at the wavelength of maximum absorbance (510 nm) and at 700 nm to correct for haze. Measurements were performed using a microplate

spectrofluorimeter (Infinite® 200, Tecan France S.A.S., Lyon, France) with 96-well polypropylene plates. Total monomeric anthocyanins were expressed as cyanidin 3-glucoside equivalents, which are the most prevalent anthocyanin type in *R. adenotrichus* (95 %) (Mertz *et al.*, 2007):

$$A^{(t)} (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{A \times MW \times DF}{\varepsilon \times l} \times 10^3 \quad (39)$$

where A is the sample absorbance $[(A_{510\text{nm}} - A_{700\text{nm}})_{\text{pH}1.0} - (A_{510\text{nm}} - A_{700\text{nm}})_{\text{pH}4.5}]$; MW is the molecular weight (449.2 g mol⁻¹ for cyanidin 3-glucoside); DF is the dilution factor (10 to 50); ε is the molar extinction coefficient (26 900 L mol⁻¹ cm⁻¹); l is the path length (0.52 cm; calculated for the specific well geometry with 200 µL of solution) and 10³ is the multiplication factor for converting g to mg.

1.1.1.1 Non-enzymatic browning index

The non-enzymatic browning index was calculated according to the method of Buglione et Lozano (2002) for red juices. A microplate spectrofluorimeter was used with transparent polypropylene 96-well plates. The absorbance of the sample was measured at pH 1.0 at two wavelengths: 510 nm for the anthocyanin maximum absorbance and 420 nm for the absorbance of both browning products and anthocyanins. The non-enzymatic browning index was calculated as follows:

$$B^{(t)} = A_{510} / A_{420} \quad (40)$$

The non-enzymatic browning equilibrium value (B^∞) was previously determined after prolonged heating at high temperature, which showed that the equilibrium value was reached at $B^\infty = 0.25 \pm 0.02$ (Jimenez *et al.*, 2010).

7.2.7.2 Identification of 5-HMF by GC-MS analysis

Volatile compounds of blackberry juice–quartz sand samples were extracted with a dichloromethane/pentane solution. Injections using 1 µL of the extract were analyzed using a gas chromatograph (Agilent, model 6890 HP, Agilent Technology, Massy, France) with a polar column (DB WAX). Mass spectrometry was performed using a mass-selective detector (Agilent model 5973, Agilent Technology, Massy, France) operated in electron ionization mode (70 eV). The mass spectrometer scanned from m/z 35 to 350. Identification of the volatile compounds was carried out using the mass spectra libraries (Wiley, NIST, INRA database) and by comparing the retention indices with those found in the literature.

7.2.8 Kinetic model development

Kinetic modeling was conducted to develop a useful tool that, in association with a heat transfer model, could predict anthocyanin degradation and non-enzymatic browning in blackberry juice at different water activities exposed to different isothermal or non-isothermal heat treatments. Equations for evaluating the cumulative effects of any time-temperature history ($T^{(t)}$) on $A^{(t)}$ and $B^{(t)}$ are presented.

7.2.8.1 Selecting models

The anthocyanin content decrease and non-enzymatic browning index increase during heat treatment were described in terms of irreversible first-order kinetics:

$$\frac{d A^{(t)}}{dt} = -k_A A^{(t)} \quad (41)$$

$$\frac{d B^{(t)}}{dt} = -k_B (B^\infty - B^{(t)}) \quad (42)$$

where B^∞ was determined experimentally as $B^\infty = 0.25 \pm 0.02$.

The rate constants k_A and k_B (s^{-1}) were assumed to vary with the absolute temperature of the system, T (K), according to the Arrhenius equation as follows:

$$k_x = k_{xref} \exp \left[\frac{-E_{ax}}{R} \left(\frac{1}{T^{(t)}} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right], \quad (43)$$

where k_{xref} , E_{ax} , and R are the rate constant at the reference temperature (s^{-1}), the apparent activation energy ($J mol^{-1}$) for the rate constant and the gas constant ($8.314 J mol^{-1} K^{-1}$), respectively. The reference temperature in the middle of the studied temperature range was chosen and expressed as follows:

$$T_{ref} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n T_i \quad (44)$$

During each heat treatment, the non-isothermal stages (heating, maintaining, and cooling) were recorded. Each time-temperature profile ($T^{(t)}$; **Figure III.2.3**) was fitted with a cubic smoothing spline (MATLAB[®], version 7.0, The MathWorks Inc., Natick, MA, USA) by considering the temperature field inside the cell to be homogeneous.

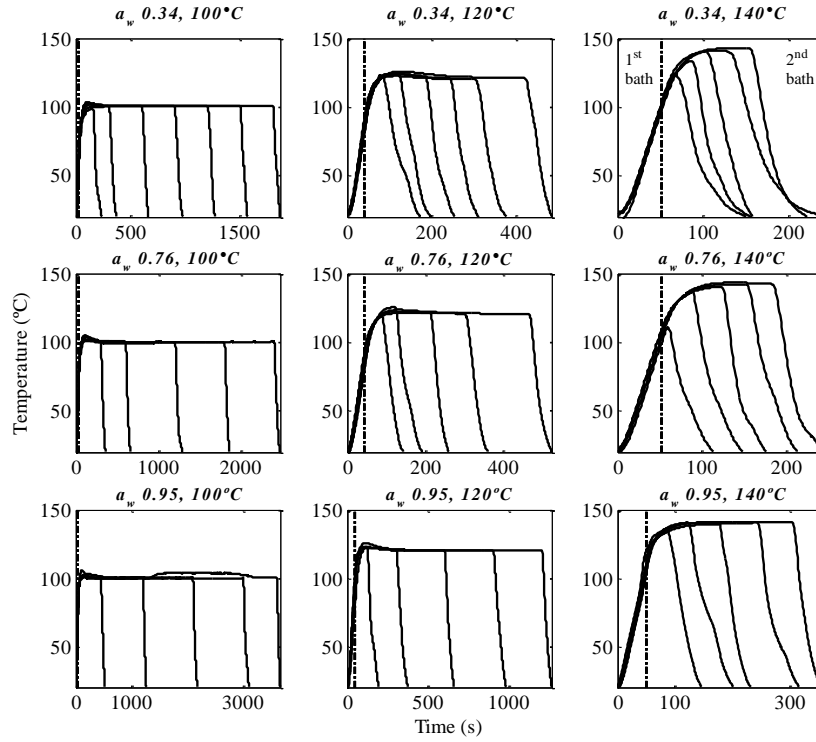


Figure III.2.3. Time-temperature profiles ($T^{(t)}$) for blackberry juice–quartz sand samples at a_w of 0.34, 0.76 and 0.95 heated from 100 to 140 °C in a hermetically sealed cell.

7.2.8.2 Parameter estimation and statistical methods

The degradation of the X value during the heat treatment was taken into account in Equations (3) and (4). Hence, the average X value, predicted at time t ($\hat{X}^{(t)}$), was calculated by time integration as follows:

$$\hat{X}^{(t)} / X^0 = \exp(-k_{X \text{ ref}} \beta_B) \quad (45)$$

where $\hat{X}^{(t)} = \hat{A}^{(t)}$ or $\hat{X}^{(t)} = \hat{B}^{(t)} - B^\infty$ for anthocyanin content kinetics or non-enzymatic browning index kinetics, respectively. β_X is the time-temperature history for X:

$$\beta_X = \int_0^t \exp \left[\frac{-E_{aX}}{R} \left(\frac{1}{T^{(t)}} - \frac{1}{T_{\text{ref}}} \right) \right] dt \quad (46)$$

The integral of Equation (8) was calculated as the direct analytical integral of the cubic smoothing spline function (MATLAB®, version 6.5, The MathWorks Inc., Natick, MA, USA). Two parameters ($k_{X \text{ ref}}$ and E_{aX}) were estimated from the collected data.

Because the model was nonlinear for the given parameters, the equations could not be

solved directly; instead, they had to be solved by nonlinear regression. The parameters were iteratively adjusted to the goodness-of-fit merit function using the minimization procedure of the Nelder–Mead simplex method (Lagarias *et al.*, 1998), with MATLAB[®] software (MATLAB[®], version 7.0, The MathWorks Inc., Natick, MA, USA). This merit function was the mean squared error (MSE) between experimental ($X^{(t)}$) and predicted ($\hat{X}^{(t)}$) data:

$$MSE = \frac{1}{(n-p)} \sum_{i=1}^n \left(\hat{X}^{(t_i)} - X^{(t_i)} \right)^2 \quad (47)$$

where n is the number of data and p is the number of parameters (here, $p = 2$).

Different initial parameter values were used for minimization of the merit function to avoid obtaining local minima (van Boekel, 1996). The root mean square error (*RMSE*) between the experimental and predicted data (**Table III.2.2**) was chosen as a goodness-of-fit indicator for the estimated parameters because the *RMSE* corresponds to the square root of the merit function used in the optimization procedure. Because the model was nonlinear for the given parameters, no explicit analytical solutions could be obtained for the confidence intervals, which resulted in only approximate values (van Boekel, 1996). Consequently, the confidence interval for each parameter indicator was determined via Monte Carlo simulations (Hessler, 1997) with 2000 simulations for each kinetic parameter identification as described in a previous study (Jimenez *et al.*, 2010).

Table III.2.2. Estimated kinetic parameters (\bar{E}_a and \bar{k}_{ref}) of anthocyanins thermal degradation and non-enzymatic browning from 100 to 140 °C with a reference temperature of 120 °C (mean values \pm 95 % confidence interval determined with Monte-Carlo simulations: 2,000 sets of random $A^{(t)}$ and $B^{(t)}$ data with 5 % and 3 % uncertainty).

Product a_w	Monomeric anthocyanins ($A^{(t)} / A^{(0)}$)			Non-enzymatic browning ($B^{(t)} - B^{\infty}$) / ($B^0 - B^{\infty}$)		
	\bar{E}_a	\bar{k}_{ref}	<i>RMSE</i> *	\bar{E}_a	\bar{k}_{ref}	<i>RMSE</i> *
	($kJ \cdot mol^{-1}$)	($\times 10^{-3} s^{-1}$)		($kJ \cdot mol^{-1}$)	($\times 10^{-3} s^{-1}$)	
0.34 ± 0.04	108 ± 7^a	3.5 ± 0.3^a	0.07	108 ± 5^a	2.5 ± 0.1^a	0.05
0.76 ± 0.01	99 ± 8^{ab}	3.9 ± 0.4^a	0.06	97 ± 5^b	2.0 ± 0.1^b	0.04
0.95 ± 0.04	92 ± 8^b	2.1 ± 0.2^b	0.07	95 ± 5^b	0.78 ± 0.05^d	0.04
$0.99 \pm 0.02^{**}$	90 ± 8^b	0.9 ± 0.1^c	0.07	106 ± 3^a	1.6 ± 0.1^c	0.08

Values with different letters (a – c) were significantly different ($p < 0.05$) in the four water activity conditions. * *RMSE*: root mean square error between experimental and predicted $A^{(t)}$ and $B^{(t)}$ data.

** Source: Jiménez *et al.* (2010) (Jimenez *et al.*, 2010).

7.3 Results and discussion

7.3.1 Characteristics of the blackberry juice–quartz sand system

Table III.2.1 presents the composition of the samples prepared from freeze-dried blackberry juice and quartz sand at three different water activities measured at 25 °C before heat treatment and the main characteristics of the samples used in kinetic experiments. The samples had equivalent initial concentrations (A^0) of reactant solutes (51 ± 4 mg CGE 100g^{-1} WB). However, there was a significant variation in the porosity between samples despite the compaction used to reduce the air volume in the system; texture differences were also observed, as shown in **Figure III.2.2**.

7.3.2 Kinetic parameter estimation

Monomeric anthocyanin content and non-enzymatic browning index were measured experimentally in the blackberry juice–quartz sand samples at three levels of water activity for different time-temperature treatments at 100, 120 and 140 °C. A non-isothermal method was used to estimate kinetic parameters (k_{ref} and E_a). **Table III.2.2** shows the estimated kinetic parameters of anthocyanin degradation and NEB from 100 to 140 °C for the three water activities (a_w of 0.34, 0.76 and 0.95) and the data previously reported for reconstituted blackberry juice alone at an a_w of 0.99 (Jimenez *et al.*, 2010). The reaction kinetics during heat treatments of 100–140 °C were well represented by first-order reactions, as indicated by the low root mean square error values ($RMSE \leq 0.07$), which means that the absolute mean error between the experimental and predicted values was less than 7 %. The confidence intervals of the identified kinetic parameters reported in **Table III.2.2** were determined via Monte-Carlo simulations using 2000 data sets that generated the same number of best-fit values for the kinetic parameters (k_{ref} and E_a). The Monte-Carlo method provides the most accurate probability distribution of the model parameters and provides information on the correlation between parameters (van Boekel, 2009c).

7.3.3 Anthocyanin degradation kinetics

Figure III.2.4 shows the results of Monte-Carlo simulations for anthocyanin degradation kinetic parameters where a normal distribution of E_a and k_{ref} was obtained for $C^{(t)}$ at the three water activities (**Figures III.2.4a** and **III.2.4b**). **Figures III.2.4c** to **III.2.4f** reveal the lack of correlation between the kinetic parameters E_a and k_{ref} , as no trend was observed between the 2,000 simulated parameters in the scatter plot (van Boekel, 2009c). **Figure III.2.5** illustrates the good fit obtained between experimental data and the lower end of the predicted curves using the optimized kinetic parameters presented in **Table III.2.2**.

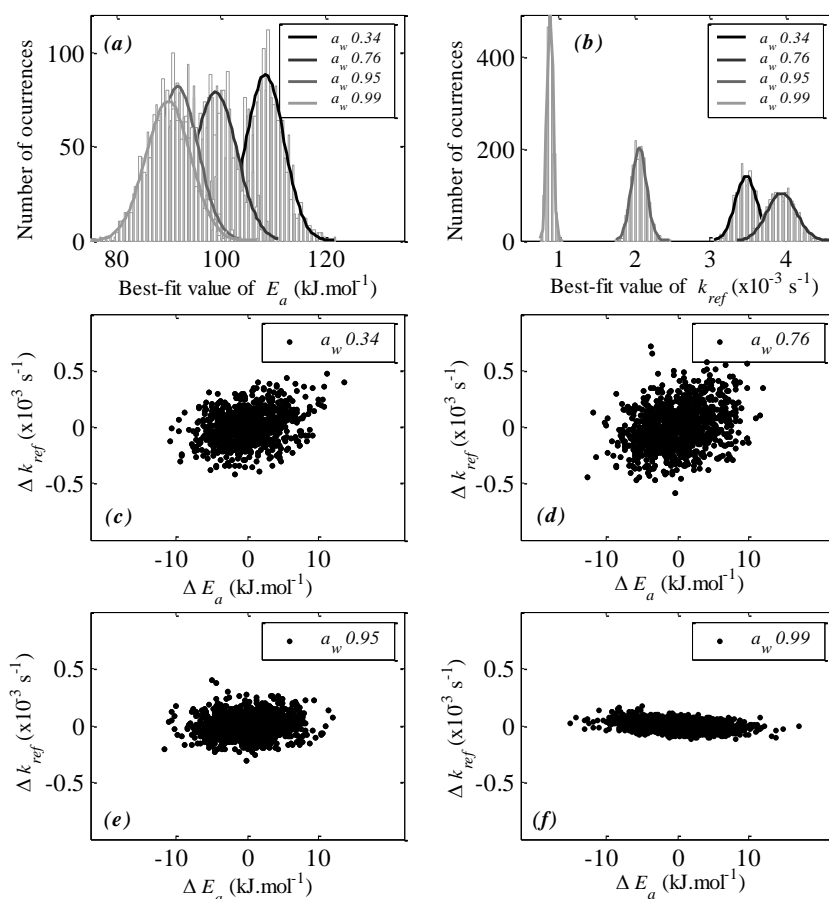


Figure III.2.4. Monte-Carlo simulations used to estimate uncertainties and correlation in the parameters (E_a and k_{ref}) for monomeric anthocyanin degradation. Histograms show the activation energy and k_{ref} values (solid lines are the normal distributions) for temperatures from 100 to 140 °C (*a* and *b*) and correlations between E_a and k_{ref} for different water activities (*c* to *f*). The results are from 2,000 simulations.

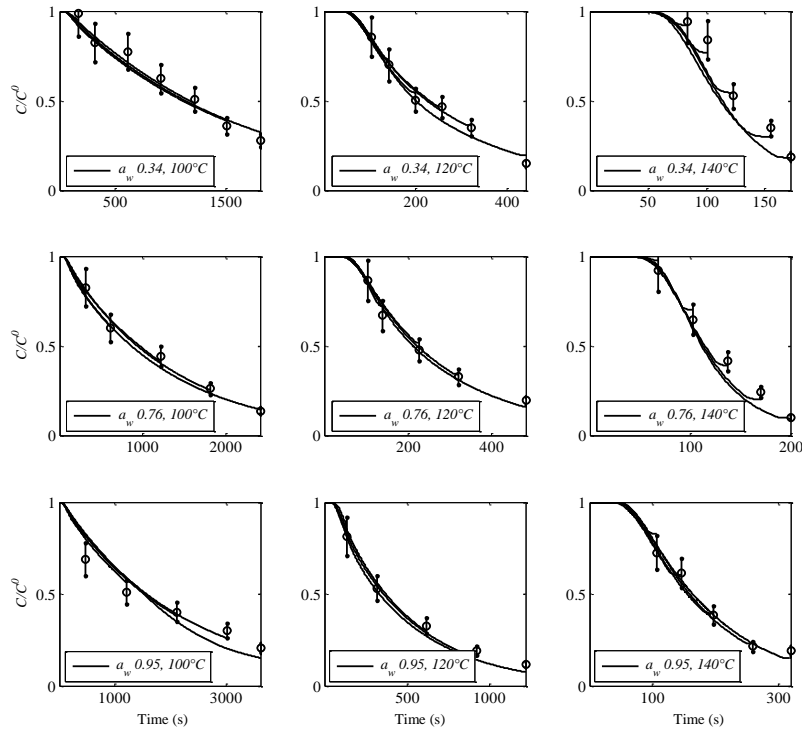


Figure III.2.5. Kinetics of monomeric anthocyanin degradation ($A^{(t)}$) during thermal treatment from 100 to 140 °C. Experimental data (O) and predicted curves for each trial. Bars represent the 95 % confidence interval ($n = 5$).

7.3.4 Effect of water activity on anthocyanin degradation

The temperature dependence of the anthocyanin degradation rate constant (k_A) in blackberry juice–quartz sand samples at three levels of water activity (a_w 0.34, 0.76 and 0.95) and reconstituted blackberry juice (a_w 0.99) is presented in **Figure III.2.6a**. The Arrhenius plot showed an increase in the anthocyanin degradation reaction rate constant with decreasing water activity from 0.99 to 0.34. Furthermore, the similarity between slopes suggests a lack of modification in the anthocyanin degradation mechanism when the water activity varied within 0.34 and 0.99. These observations were corroborated by an increase in k_{ref} from 0.9 to $3.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ with decreasing water activity and the activation energies (E_a) for anthocyanin degradation that were slightly modified by the variation of water activity (**Table III.2.2**). **Figure III.2.6b** presents an empirical mathematical model describing the sigmoidal relationship between k_{ref} and a_w . The model parameters ($a=0.004$, $b=0.957$ and $c=0.029$) were identified using curve-fitting software (TableCurve® 2D, Jandel Scientific, Corte Madera, CA). The proposed model showed no change in the reaction rate constant (k_{ref}) in the monolayer region where water molecules are bonded to the product by strong H-bonds (Mathlouthi, 2001), whereas the largest variation in k_{ref} corresponded to the multilayer and “free water”

region of the sorption isotherm at 25 °C. In view of these results, it appears that the reduction in water activity had a negative effect on the stability of anthocyanins at high temperatures, which contradicts results reported in the literature on the effect of water activity on anthocyanin degradation at lower temperatures (Bronum-Hansen et Flink, 1985; Erlandson et Wrolstad, 1972; Garzón et Wrolstad, 2001; Gradinaru *et al.*, 2003; Lai *et al.*, 2009; Thakur et Arya, 1989). The reduction in water activity from an a_w of 0.99 to 0.34 caused a 4-fold increase in the anthocyanin degradation rate constant (k_A), whereas a temperature increase from 100 to 140 °C induced a 17-fold increase in k_A . Temperature was the main parameter affecting the anthocyanins reaction rate; however, the combination of high temperatures and low initial water activities may have caused the anthocyanin degradation rate constant to increase significantly by up to 70-fold.

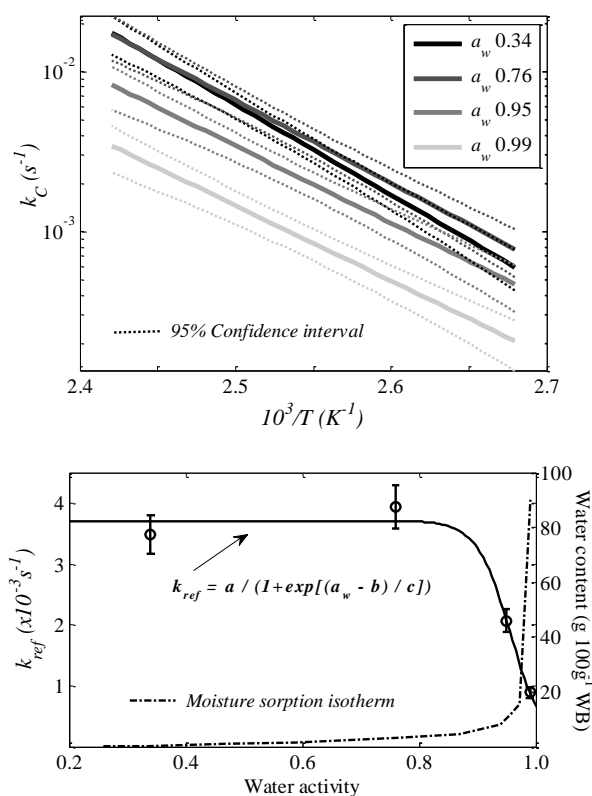


Figure III.2.6. Relationship between anthocyanin degradation rate constants (k_A and k_{ref}) of the blackberry juice–quartz sand system and water activity (a_w) from 100 to 140 °C. Arrhenius plot describing the temperature dependence of k_C at three water activities (a_w of 0.34, 0.76 and 0.95) (a) and empirical mathematical model describing the sigmoidal relationship between k_{ref} and a_w along with the moisture sorption isotherm at 25 °C (b). Bars represent the 95 % confidence interval ($n = 2,000$).

7.3.5 Non-enzymatic browning kinetics.

Figure III.2.7 shows the results of Monte-Carlo simulations for NEB kinetic parameters where a normal distribution of E_a and k_{ref} was obtained for $B^{(n)}$ at the three water activity levels (**Figures III.2.7a** and **III.2.7b**). **Figures III.2.7c** to **III.2.7f** demonstrate the absence of a correlation between the kinetic parameters E_a and k_{ref} , as no trend was observed between the parameters in the scatter plot. **Figure III.2.8** shows the good fit between the experimental data and the predicted value for each non-isothermal experiment (**Figure III.2.3**) using the kinetic parameters presented in **Table III.2.2** for the non-enzymatic browning. A good fit was also confirmed by the low root mean square error values ($RMSE \leq 0.05$), indicating that the mean error between the experimental and predicted values was less than 5 %, as values of NEB varied between 0 and 1.

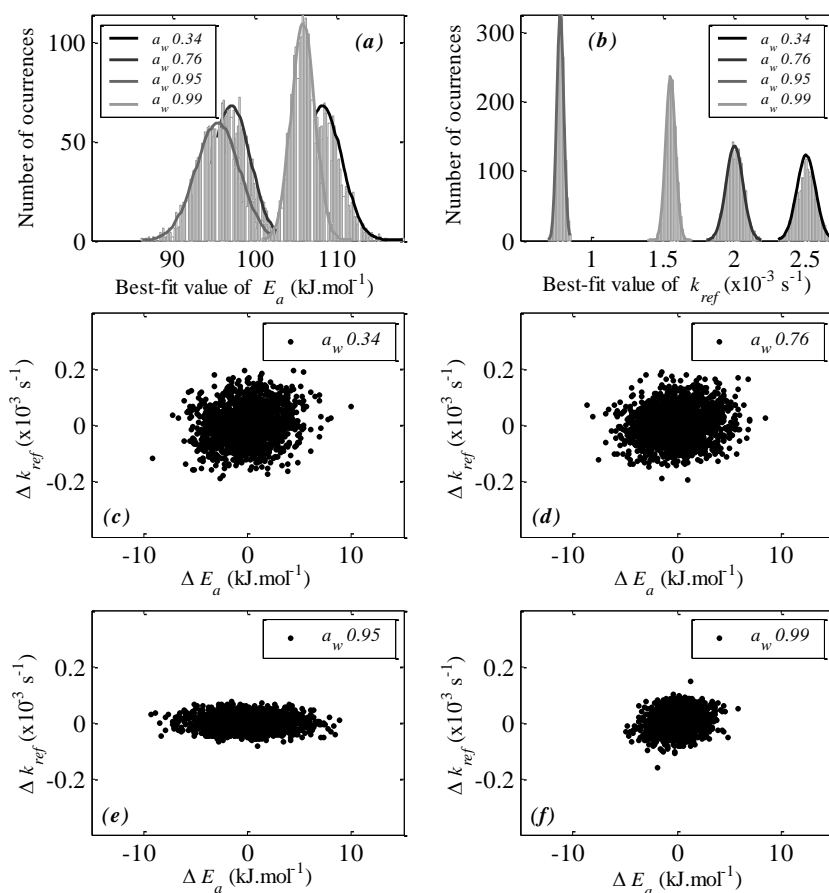


Figure III.2.7. Monte-Carlo simulations to estimate the uncertainties and correlations in the non-enzymatic browning index parameters (E_a and k_{ref}). Histograms show the activation energy and k_{ref} values (solid lines are normal distributions) for temperatures from 100 to 140 °C (a and b) and correlations between E_a and k_{ref} for different water activities (c to f). The results are from 2,000 simulations.

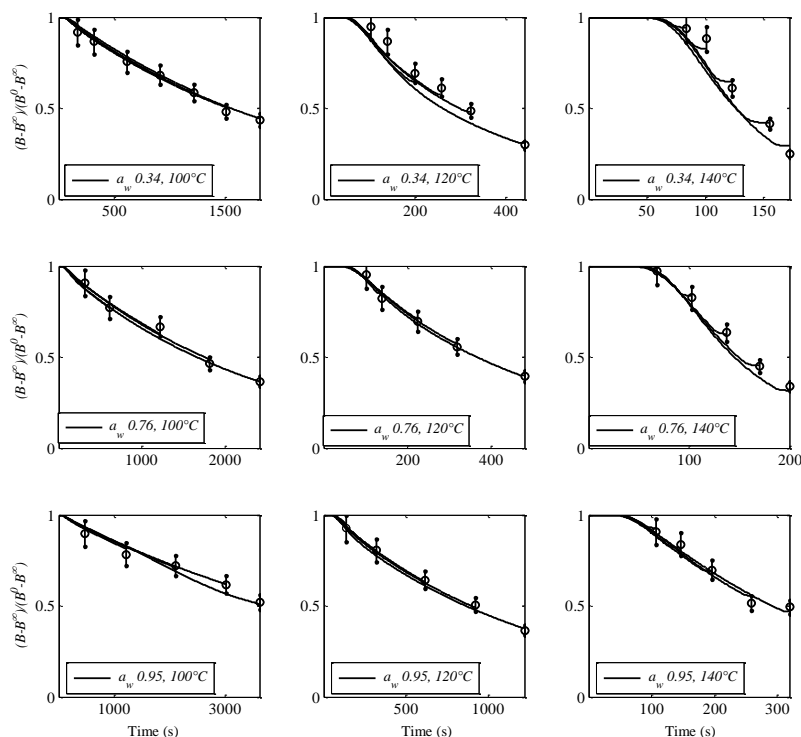


Figure III.2.8. Kinetics of non-enzymatic browning during heat treatment from 100 to 140 °C. Experimental data (○) and predicted curves for each trial. Bars represent the 95 % confidence interval ($n = 5$).

7.3.6 Effect of water activity on non-enzymatic browning

Kinetic parameters reported in **Table III.2.2** show an increase in k_{ref} from 0.78 to $2.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ with decreasing water activity from 0.34 to 0.95; this pattern was similar to that observed for anthocyanin degradation. However, a significant difference ($p < 0.05$) was found among activation energy values (E_a) obtained at a low water activity (a_w of 0.34) or at higher a_w levels. The kinetic parameters previously reported for reconstituted juice blackberry (Jimenez *et al.*, 2010) did not show a clear trend relative to those obtained in this study (**Table III.2.2**). The lack of continuity may be due to the marked difference between the reconstituted blackberry juice and the studied systems (**Figure III.2.2**), which had a wide variation in porosity (from 0 to 52 %, see **Table III.2.1**). The variation in porosity observed in this system may have caused differences in the thermophysical properties of the bi-phasic system, especially the thermal conductivity of the porous product, because of large differences in the thermal conductivities between the gaseous ($k_{air} \sim 0.03 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) and condensed phase components of the product ($k_{quartz-sand} \sim 7.50 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) (Carson *et al.*, 2006). This factor may have had an impact on the temperature gradients simulated inside the reactor and

the temperature profiles used for the determination of kinetic parameters. Furthermore, no maximum value for the reaction rate was observed at intermediate water activities in the range of 0.5–0.8, as typically reported in the literature (Karel et Lund, 2003). This lack of maximum value may have resulted from methodological differences: the variations in water activity were controlled by the addition of water in most studies, which causes a dilution of the reactant solutes. In contrast, in the present study, the concentration of the reactant solutes was kept constant for all water activity levels (**Table III.2.1**), and no dilution occurred.

7.3.7 Hypothetical effect of water activity on the interaction between anthocyanin degradation and NEB kinetics at high temperature

A possible explanation is presented for the seemingly contradictory results between the literature and the present study: the results reported in the literature (Bronum-Hansen et Flink, 1985; Erlandson et Wrolstad, 1972; Garzón et Wrolstad, 2001; Gradinaru *et al.*, 2003; Lai *et al.*, 2009; Thakur et Arya, 1989) were obtained at temperatures under 100 °C and, in some cases, in model solutions without sugar. At high temperatures, many factors may be involved in anthocyanin degradation, such as the formation of Maillard reactions and caramelization products. The tropical highland blackberries (*R. adenotrichus*) used in the present study contain high amounts of sugars such as glucose ($117 \pm 7 \text{ mg g}^{-1}$ fruit DB) and fructose ($104 \pm 8 \text{ mg g}^{-1}$ fruit DB) (Acosta-Montoya *et al.*), which are the precursors of NEB reactions. Among the degradation products of Maillard and caramelization reactions, one product of special distinction is 5-hydroxymethylfurfural (HMF). The typical brown color developed during caramelization is attributed to the production of polymeric products during the reaction course, and HMF and furfural have been indicated as precursors of these polymers (Kroh, 1994). The presence of HMF in the blackberry juice–quartz sand samples at low water activity (a_w 0.45) upon heating at 140 °C for 3 and 6 min was confirmed by GC/MS analysis (data not shown). Furfural and HMF have been reported to react with anthocyanins to produce dark brownish reaction products (Es-Safi *et al.*, 2000). The interaction between HMF and cyanidin 3-glucoside was investigated in blackberry juice and in a citrate buffer model solution at 24, 50 and 70 °C, and acceleration of the pigment degradation was observed (Debicki-Pospisil *et al.*, 1983). Es-Safi *et al.* (2002) reported that furfural compounds play a major role in the condensation of flavanols and anthocyanins (Es-Safi *et al.*, 2002) (**Figure III.2.9**). Such

condensation between HMF and cyanidin 3-glucoside could occur in the blackberry juice system under the study conditions used here. Therefore, it seems likely that the anthocyanin degradation in blackberry juice at high temperatures was mainly due to condensation reactions favored at low water activities. This factor would explain the negative effect of low water activity on the stability of blackberry juice anthocyanins at high temperatures.

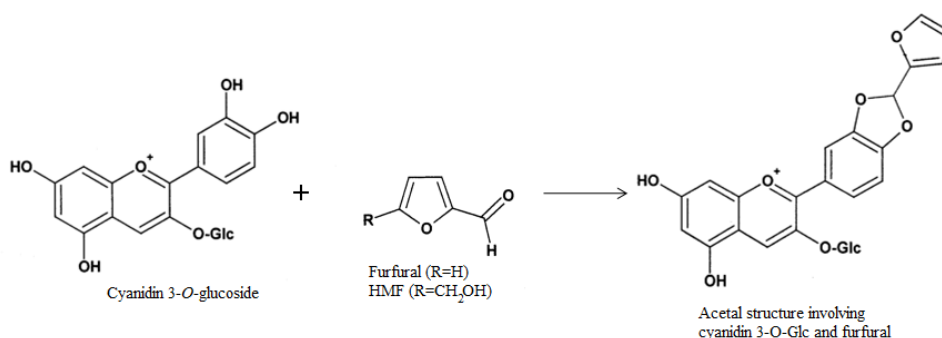


Figure III.2.9. Possible thermal degradation mechanism of cyaniding 3-glucoside via condensation with furfural or 5-hydroxymethylfurfural (HMF) (Es-Safi *et al.*, 2002).

7.4 Conclusions

Several authors have studied the effect of water activity or water content on the degradation of anthocyanins in a variety of food and model systems and reported that anthocyanins degrade more rapidly with increasing water activity. However, the results of the present study show that the reduction in water activity had a negative effect on the stability of anthocyanins in blackberry juice at high temperatures. The water activity reduction from 0.99 to 0.34 caused a 4-fold increase in the anthocyanin degradation rate constant. A hypothetical explanation is presented in this paper for the seemingly contradictory results between the literature and the present study. Therefore, this work contributes to comprehend the thermo-sensitivity of anthocyanins, and the dynamic of non-enzymatic browning at high temperatures and varying water activity.

7.5 Acknowledgments

We are grateful to the EU for funding the PAVUC Project (contract No. FP6-0015279) and to the French Cultural and Cooperation Centre for Central America (CCCAC, its French acronym) and the University of Costa Rica for their financial support. We are also grateful to Julien Ricci for his technical assistance.

8 Publication #3 : Modélisation d'un réacteur en 3D pour estimer les paramètres de la cinétique de dégradation des anthocyanes à différentes activités d'eau pendant le traitement thermique (25–140 °C).

Un modèle en 3D d'un réacteur a été développé, par combinaison de transfert d'énergie et réaction chimique, pour identifier les paramètres cinétiques dans des conditions non-isothermes pour des aliments d'humidité intermédiaire. En particulier, le modèle a été utilisé pour comprendre l'impact des traitements thermique à haute température (100–140 °C) dans la dégradation des anthocyanes du jus de mûre. Un système de sable de Fontainebleau a été utilisé à 25 °C, avec trois différentes activités d'eau ($a_w = 0,34, 0,76$ et $0,95$). La résistance du transfert de chaleur et les paramètres cinétiques ont été identifiés avec une méthode de régression non linéaire. Les estimations des paramètres cinétiques ont montré que la constante de réaction de dégradation des anthocyanes ($k_{120\text{ °C}}$) a augmenté de 0,9 à $4,1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ avec une diminution de l'activité de l'eau, avec une vitesse maximale à $a_w = 0.76$. Des différences non significatives ($p < 0.05$) entre les énergies d'activation correspondantes ont été trouvées ($E_a = 94 \pm 7 \text{ kJ mol}^{-1}$). Une activité de l'eau réduite affecte donc négativement la stabilité aux hautes températures des anthocyanes.

3D modeling of a reactor to estimate degradation kinetic parameters for anthocyanins at different water activities during heat treatment (25–140 °C)

Nadiarid Jiménez^a, Philippe Bohuon^{b, *}, Manuel Dornier^b and Fabrice Vaillant^c

^a Escuela de Tecnología de Alimentos, Universidad de Costa Rica (UCR), Apartado Postal 11501–2060, San José, Costa Rica. E-mail: nadiarid.jimenez@ucr.ac.cr

^b Montpellier SupAgro, UMR QualiSud, 1101 avenue Agropolis, CS 24501, 34093 Montpellier Cedex 5, France. E-mail: philippe.bohuon@cirad.fr; manuel.dornier@cirad.fr

^c Centre de coopération international en recherche agronomique pour le développement (CIRAD), UMR QualiSud, TA B-95/15, 73 rue Jean François Breton, 34398 Montpellier Cedex 5, France. . E-mail: fabrice.vaillant@cirad.fr

*Corresponding author.

Montpellier SupAgro, UMR QualiSud, 1101 avenue Agropolis, CS 24501, 34093 Montpellier Cedex 5, France

Tel.: +33 467615726; fax: +33 467615728; e-mail: philippe.bohuon@cirad.fr.

Abstract

A 3D model of a reactor was developed, combining heat transfer and chemical reaction, to identify kinetic parameters under non-isothermal conditions for intermediate-moisture foodstuffs. In particular, the model was used to assess the impact of high-temperature heat treatments (100–140 °C) on anthocyanin degradation in blackberry juice. A quartz-sand system was used at 25 °C, with three different water activities ($a_w = 0.34, 0.76$ and 0.95). Heat transfer resistance and kinetic parameters were identified, using a nonlinear regression method. Estimates of kinetic parameters showed that the constant for the anthocyanin-degradation reaction rate ($k_{120\text{ °C}}$) increased from 0.9 to $4.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ with decreasing water activity, with a maximum rate at $a_w = 0.76$. No significant difference ($p < 0.05$) was found between the corresponding activation energies ($E_a = 94 \pm 7 \text{ kJ mol}^{-1}$). Reduced water activity therefore negatively affects anthocyanin stability at high temperatures.

Keywords: Heat transfer; Porous material; Kinetic modeling; Blackberry juice; Anthocyanins; Water activity

8.1 Introduction

Reaction rates vary with temperature, heating rate, moisture, pH, pressure, presence and amount of reactants or other ingredients, and many other experimental conditions (Dolan, 2003). Estimating kinetic parameters for compounds in low- to intermediate-moisture food processed at high temperatures ($T > 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) is challenging, because two aspects must be considered. The first is a non-isothermal condition (time-dependent), where heating and cooling times play a role in the reaction, and the concentration of the compound of interest is a function of the varying temperature, which, in its turn, is a function of time (van Boekel, 2009a). The second is an unsteady-state conduction-heat condition (space-dependent), where the temperature distribution within the product involves a heterogeneous reaction.

As yet, little work has been published on identifying kinetic parameters with respect to a space- and time-dependent reaction occurring in a foodstuff. Studies using this approach include those of Banga *et al.* (1993), Nasri *et al.* (1993), Welt *et al.* (1997), Rodrigo *et al.* (1998), Martens *et al.* (2001), Garrote *et al.* (2001), Mishra *et al.* (2008), and Lai *et al.* (2009).

Anthocyanins constitute a major flavonoid group, which is responsible for colors, ranging from pink through red and violet to dark blue, in plant tissues. In the last two decades, interest in anthocyanins has increased, mainly because of their use as natural food colorants and their potential health-promoting properties (Andersen, 2009).

Some high-temperature processes exist for anthocyanin-rich low- to intermediate-moisture foods, for example, vacuum-frying of blue potatoes (Da Silva et Moreira, 2008), sterilizing of grape pomace (Mishra *et al.*, 2008), extruding of maize meal with blueberry and grape anthocyanins for breakfast cereals (Camire *et al.*, 2002), and spray-drying of açai pulp (Tonon *et al.*, 2008).

Most processes at temperatures of more than $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ are inevitably coupled with mass transfer phenomena such as water present in food evaporating during heat treatment. Such water loss consequently leads to changes in the product's water content and a_w .

Jimenez *et al.* (2011) evaluated the effect of water activity variation on anthocyanin degradation at high temperatures ($100\text{--}140\text{ }^{\circ}\text{C}$). They used a hermetically sealed reactor and assumed a homogeneous distribution of temperature inside the reactor to estimate the kinetic parameters under non-isothermal conditions. Results

indicated that reduced water activity negatively affects anthocyanins stability at high temperatures.

This observation was apparently inconsistent with some studies conducted at temperatures of less than 100 °C, where anthocyanins degraded more rapidly with increasing water activity (Bronum-Hansen et Flink, 1985; Erlandson et Wrolstad, 1972; Garzón et Wrolstad, 2001; Gradinaru *et al.*, 2003; Lai *et al.*, 2009; Thakur et Arya, 1989).

In high-temperature heat treatments, the modeling of heat transfer allows a more reliable assessment of temperature distribution in the product during treatment. Limiting phenomena can therefore be identified, such as heterogeneity of temperature within the product and coupling phenomena between heat transfers (convection, conduction) and degradation kinetics.

This study therefore aims to elucidate the effect of heterogeneous temperature distribution inside the reactor on kinetic parameters for anthocyanin degradation at high temperatures. First, we experimentally quantified the total monomeric anthocyanin content ($A^{(t)}$) in a blackberry juice–quartz sand system at 25 °C, with three different water activities ($a_w = 0.34, 0.76$ and 0.95) during heat treatments. Second, we developed a 3D model of heat transfer, coupling it to a kinetic model. Thus, we could estimate heat and kinetic parameters under non-isothermal conditions, using nonlinear regression.

8.2 Materials and methods

8.2.1 Materials

8.2.1.1 Blackberry juice

Fully ripe, tropical, highland blackberries (*Rubus adenotrichus*) were harvested in the Cartago region of Costa Rica (1500 m above sea level). They were frozen at –20 °C and later thawed at 5 °C over 24 h. Juice was obtained by pressing the fruit with a discontinuous hydraulic press (OTC 25-ton H-frame Hydraulic Shop Press, Series Y125, Owatonna, MN, USA). The juice was then freeze-dried and vacuum-packed in laminated metallic bags, and kept frozen at –18 °C until analysis.

8.2.1.2 Preparing the blackberry juice–quartz sand sample

Freeze-dried blackberry juice was reconstituted by dilution at 10 g 100 mL⁻¹ with

distilled water and mixed at 1800 rpm for 30 min in a vibrating shaker (Heidolph® MULTI REAX, Schwabach, Germany). To simulate the texture of porous foods, the reconstituted blackberry juice and previously dried Fontainebleau sand (99.8 % SiO₂, VWR International S.A.S., Fontenay-sous-Bois, France), were mixed together at a ratio of 1:9 (w/w), dry weight basis, and then freeze-dried, using a CRYO lyophilizer (CRYONEXT, Saint Gely du Fesc, France). The resulting powder was homogenized in a ball mill (Dangoumill 300, Prolabo, Paris, France) with liquid nitrogen to prevent further degradation. The freeze-dried powder was stored in vacuum desiccators to prevent water adsorption.

8.2.1.3 Preparing samples at different water activities

Samples with three different water activities ($a_w = 0.34, 0.76$ and 0.95) were prepared by adding appropriate amounts of distilled water to blackberry juice-sand samples, and left overnight to reach equilibrium. The samples thus represented almost the same concentrations of reactant solutes (51 ± 4 mg cyanidin 3-glucoside equivalents (CGE)/100 g⁻¹ wb). Water activity of samples was determined in triplicate, using a water activity meter (AquaLab model CX-2, Decagon Devices, Inc., Pullman, WA, USA) at 25 °C.

8.2.2 Heating device and conditions

Blackberry juice-quartz sand samples kept at room temperature ($T^0 = 21 \pm 2$ °C) were heated in a hermetically sealed reactor (**Figure III.3.1**) that was custom-designed in stainless steel (Jimenez *et al.*, 2010). Samples were compacted into the cell to minimize their porosity. Sample temperatures within the closed reactor were recorded every second, using a 1.5 mm thick, Type J thermocouple with a stainless steel sheath (model 405-163, TC Direct, Dardilly, France). It was placed at the geometrical center of one compartment and connected to a data logger (ALMEMO® 2290-8 V5, Ahlborn, Holzkirchen, Germany), using AMR Data-Control V5.13 Software (Ahlborn, Holzkirchen, Germany). A Viton® O-ring ($\varnothing = 56.82$ mm \times 2.62 mm) ensured the test cell's hermetic sealing, preventing any water or oil transfer, which would interfere with component degradation.

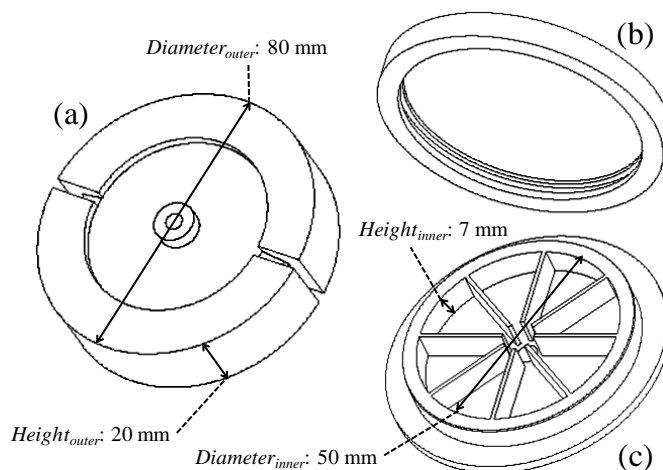


Figure III.3.1. Schematic diagram of reactor with inner and outer dimensions in mm.
(a) General assembly, (b) Cell cap and (c) Cell cupel.

Two consecutive, thermostat-controlled, oil baths provided heat. The first was a 5 L, oil heating, circulator bath (model CC-304B, Peter Huber Kaltemaschinenbau GmbH, Offenburg, Germany). It was maintained at a high temperature ($T^\infty = 250\text{ }^\circ\text{C}$) to quickly increase sample temperature. The bulk temperature (T^∞) was achieved through silicon oil (thermofluid P20.275.50, Peter Huber Kaltemaschinenbau GmbH, Offenburg, Germany) and controlled with a Pt100 temperature sensor.

The second bath, a 5 L, deep-fat fryer (model KPB 50, Kenwood, Villepinte, France), was heated to trial temperatures between 100 and 140 $^\circ\text{C}$. The interval between the first and second thermostat oil baths did not exceed 3 s. When the reactor was first plunged into the oil, the maximum variation of oil temperature was 5 $^\circ\text{C}$ below T^∞ . The test cell was held and maintained submerged with a wire.

For the kinetic experiments, samples were taken out of the oil bath after different heating times, based on the treatment temperatures ($T^\infty = 100, 120$ and 140 $^\circ\text{C}$). After each treatment, the reactor was immediately cooled in an ice-water bath and wiped with paper towels. The sample was then removed from the cell and stored at $-18\text{ }^\circ\text{C}$ overnight until analysis.

8.2.3 Analytical methods

8.2.3.1 Blackberry juice–quartz sand sample extraction

Five grams of homogenized sample were subjected to three stages of extraction, using 45 ml of distilled water. At each stage, the sample was stirred at 1800 rpm for

5 min in a vibrating shaker (Heidolph® MULTI REAX, Schwabach, Germany), then centrifuged at 8200 *g* for 10 min at 10 °C (Allegra 21 Centrifuge, Beckman Coulter, Brea, CA, USA). The supernatant was separated until a colorless sand residue was left. The extract was then filtered, using a Minisart® SRP 25 filter (0.45 µm pore size; Sartorius AG, Göttingen, Germany) to separate any suspended solids formed during heating and cooling.

8.2.3.2 Total monomeric anthocyanin content

Total monomeric anthocyanin content ($A^{(t)}$) was determined by the pH differential method (Lee *et al.*, 2005), which had been previously validated by comparing selected results with the HPLC method (Jimenez *et al.*, 2010). Sample absorbance was measured at pH 1.0 and 4.5 at wavelengths of maximum absorbance (510 nm) and at 700 nm to correct for haze. Measurements were performed with a microplate spectrofluorimeter (Infinite® 200, Tecan France S.A.S., Lyon, France), using 96-well polypropylene plates. Total monomeric anthocyanins were expressed as cyanidin 3-glucoside equivalents (CGE), the most prevalent anthocyanins in *R. adenotrichus*, at 95 % (w/w) (Mertz *et al.*, 2007):

$$A^{(t)} (mg \cdot L^{-1}) = \frac{A \times MW \times DF}{\epsilon \times l} \times 10^3 \quad (48)$$

where,

A or sample absorbance = $(A_{510nm} - A_{700nm})_{pH_{1.0}} - (A_{510nm} - A_{700nm})_{pH_{4.5}}$

MW or molecular weight = 449.2 g mol⁻¹ for cyanidin 3-glucoside

DF or dilution factor = 10 to 50

ϵ or molar extinction coefficient = 26,900 L mol⁻¹ cm⁻¹

l or path length = 0.52 cm (calculated for specific well geometry with 200 µL of solution)

10³ = conversion factor from g to mg

8.2.4 Reactor model

8.2.4.1 Assumptions

A model combining heat transfers and chemical reaction was developed to identify kinetic parameters under non-isothermal conditions. Heat conduction (without phase change) was assumed to take place inside the stainless steel reactor and foodstuff

sample, while the Neumann boundary condition applied to the stainless steel reactor's outer surface in contact with hot oil (convective heat flux), and its inner surface in contact with the foodstuff sample (thermal resistance).

The reactor's real dimensions (**Figure III.3.1**) were used to create the virtual reactor in CAD (**Figure III.3.2**), provided by COMSOL MultiphysicsTM (COMSOL Inc., Stockholm, Sweden). In the 3D representation, the computational domain is divided into two subdomains: the foodstuff sample referred to as Ω_1 and the stainless steel reactor (Ω_2). Each subdomain Ω_i was assumed to be homogeneous, isotropic, shaped as shown in **Figure III.3.2**, and revolving on a z axis and with a symmetry plane parallel to the x - y plane.

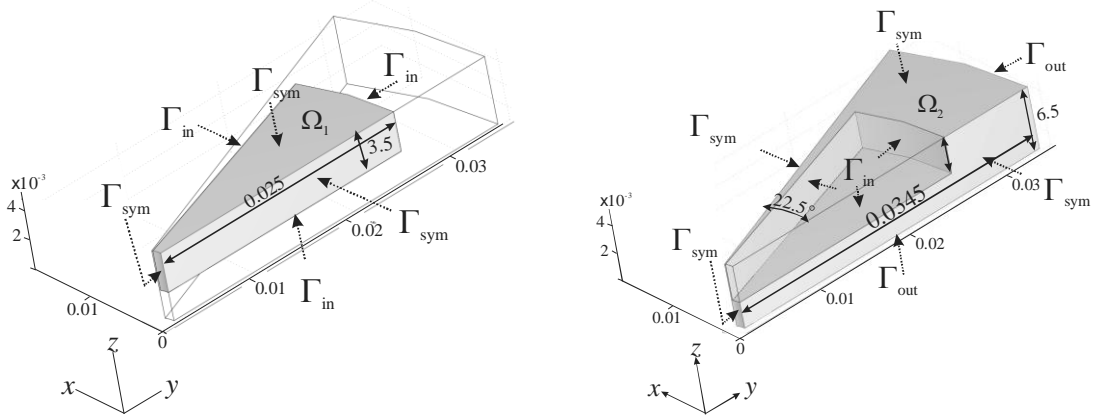


Figure III.3.2. Schematic view (not to scale) of the computational domain 3D; Ω_1 : blackberry juice – quartz sand sample; Ω_2 : stainless steel reactor; Γ_{out} : boundary between Ω_2 and hot oil (convective heat flux); Γ_{in} : boundary between Ω_1 and Ω_2 (thermal resistance) and Γ_{sym} symmetry surface (no flux).

8.2.4.2 Unsteady heat model for the reactor's interior

The thermal problem (**Figure III.3.2**) can be described by the following heat diffusion equation:

$$\rho_i c_i \frac{\partial T_i}{\partial t} - \nabla \cdot (k_i \nabla T_i) = 0 \quad \text{in } \Omega_i \times (0, t) \text{ with } i = 1 \text{ to } 2 \quad (49)$$

where, $T_i(x, y, z, t)$ is the temperature, ρ_i is the density (kg m^{-3}), c_i is the specific heat ($\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$), k_i is the thermal conductivity ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$),

The three boundary conditions described in section 8.2.4.1 are:

$$-k_2 \nabla T_2 \cdot \vec{n} - h_{oil} (T_2 - T_\infty) = 0 \quad \text{outer surface } \Gamma_{out} \times (0, t_c) \quad (50)$$

$$-k_i \nabla T_i \cdot \vec{n} - \frac{(T_i - T_j)}{R_i} = 0 \quad \text{inner surface } \Gamma_{in} \times (0, t_c) \text{ with } (i \neq j) = 1 \text{ to } 2 \quad (51)$$

$$\nabla T_i \cdot \vec{n} = 0 \quad \text{symmetric surface } \Gamma_{sym} \times (0, t_c) \text{ with } i = 1 \text{ and } 2 \quad (52)$$

The initial condition is a uniform temperature at the beginning of the experiment ($T_0 = 21^\circ\text{C}$):

$$T_i = T_0 \quad \text{in } \Omega_i \times \{0\} \quad \text{with } i = 1 \text{ to } 2 \quad (53)$$

where, h_{oil} ($\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$) is the heat transfer coefficient between the stainless steel reactor's outer surface and the hot oil, T^∞ is the hot oil temperature, R_T ($\text{m}^2 \text{K W}^{-1}$) is the thermal resistance between reactor's inner surface and foodstuff sample, t_c is the total computation time (s), \vec{n} is the unit outward normal vector (m)

8.2.4.3 Kinetic model for the reactor

Anthocyanin content ($A^{(t)}$) decreased during heat treatment and was described in terms of irreversible first-order kinetics:

$$\frac{\partial A}{\partial t} = -k_A A^{(x,y,z,t)} \quad (54)$$

The rate constant k_A (s^{-1}) was assumed to vary with the system's absolute temperature T (K), according to the Arrhenius equation, as follows:

$$k_A = k_{ref} \exp \left[\frac{-E_a}{R} \left(\frac{1}{T^{(x,y,z,t)}} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right] \quad (55)$$

where, k_{ref} is the reaction rate constant at the reference temperature (s^{-1}), E_a is the apparent activation energy (J mol^{-1}) for the rate constant, R is the gas constant ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$). The reference temperature was chosen from the middle of the temperature range studied ($T_{ref} = 120^\circ\text{C}$).

8.2.4.4 Input parameters and characteristics of materials

Table III.3.1 shows the input parameters used in the computer simulation for the blackberry juice–quartz sand samples at three different water activities. Thermophysical properties of samples were determined experimentally because of the large uncertainty introduced by porosity into calculations for thermophysical properties of the mixture distribution. Porosity, or volume fraction of air in the blackberry juice–quartz sand system, was calculated as the difference between the measured bulk or apparent volume

and each sample's "true" volume (Webb, 2001). The "true" volume was measured with a helium pycnometer (MultiVolume Pycnometer 1305, Micromeritics Instrument Corp., Norcross, GA, USA).

Table III.3.1. Main characteristics and input parameters used in computer simulation for blackberry juice – quartz sand sample at three different water activities (a_w 0.34, 0.76 and 0.95) at 25 °C (mean values \pm 95 % confidence interval).

Parameter	Water activity (a_w) at 25 °C		
	0.34 ± 0.06	0.76 ± 0.01	0.95 ± 0.01
<i>Sample formulation (in mass fraction)</i>			
Freeze-dried juice	0.099	0.097	0.097
Water	0.010	0.032	0.133
Quartz sand	0.891	0.871	0.770
<i>Sample composition (in dry basis)</i>			
Water content W^0 (g 100g ⁻¹ DB)	1.1 ± 0.5	3.3 ± 0.2	15 ± 3
Anthocyanins A^0 (mg CGE 100g ⁻¹ DB)	52 ± 6	50 ± 3	52 ± 4
<i>Thermal properties of sample</i>			
Porosity ε (m ³ m ⁻³) at 20 °C	0.517 ± 0.005	0.27 ± 0.01	0.00
Density ρ (kg m ⁻³) at 20 °C	2554 ± 29	2565 ± 63	2010
Specific heat c_p (J kg ⁻¹ K ⁻¹) as function of T (°C)			
$c_i = m_c T + b_c$	m_c	1.475	2.058
for T : [25–140]	b_c	826	821
Thermal conductivity k (W m ⁻¹ K ⁻¹) as function of T (°C)			
$k_i = m_k T + b_k$	m_k	0.001	0.001
for T : [20–80]	b_k	0.777	1.998
<i>Boundary condition</i>			
Thermal resistance (R_t , ×10 ⁻³ m ² K W ⁻¹)	0.4±0.1	2.4±0.6	1.7±0.3

• *Density*

"True" density of compacted samples (ρ_i , kg m⁻³) at 21 °C was calculated from the mass of the material (± 0.0001 g) and its "true" volume measured with a helium pycnometer (MultiVolume Pycnometer 1305, Micromeritics Instrument Corp., Norcross, GA, USA). The maximum standard error was found to be 2.4 %.

• *Specific heat capacity*

The specific heat (c_i , J kg⁻¹ K⁻¹) of each material was determined by means of differential scanning calorimetry (Perkin Elmer DSC7, Norwalk, CT, USA), following

the procedure recommended by the supplier (Hanitzsch, 1991). Each sample was placed in a hermetically sealed aluminum sample pan, previously weighed. The sample temperature was increased from 25 to 140 °C, using an “isothermal-scan-isothermal” method with a heating rate (noted as β) of 1/6 K s⁻¹ and three heating scans: 25–65 °C, 65–105 °C, and 105–145 °C. Experiments were carried out twice. An empty pan was used as a reference. The baseline was obtained from a scan performed with two empty pans. Displacement of the thermograph from the baseline gives a differential heat flow rate (Δq), from which the apparent specific heat (c_i) can be calculated at each temperature.

$$c_i = \Delta q / \beta M \quad (56)$$

where, c_i is the specific heat in J kg⁻¹ K⁻¹, Δq is the heat flow in W, β is the heating rate in K s⁻¹, M is the sample mass in kg (Hamdami *et al.*, 2004)

The maximum standard error was 3.1 %. The specific heat was expressed as a function of temperature by linear regression from the experimental data, as the parameter was determined from 25 to 140 °C.

$$c_i = m_c T + b_c \quad (57)$$

- *Thermal conductivity*

The thermal conductivity (k_i , W m⁻¹ K⁻¹) was determined at two temperatures (21 and 80 °C), using a hot disk thermal constants analyzer (HotDisk TPS 2500 S, ThermTest, Inc., Gothenburg, Sweden). Samples were placed into cylindrical containers (35 mm diameter; 10 mm height) and compacted to minimize the system’s porosity. For measurements, the hot disk sensor was placed between two sample cylinders. The applied output power to the hot disk sensor varied from 0.2 to 0.6 W and measurement times from 5 to 40 s. The diameter of the hot disk sensor was 3.2 mm. The maximum standard error was found to be 0.6 %. Thermal conductivity of samples at three different water activities was expressed as a function of temperature by linear regression from the experimental data.

$$k_i = m_k T + b_k \quad (58)$$

8.2.4.5 Numerical solution

The reactor’s thermal system consisted of three variables: two temperatures T_i (stainless steel reactor and foodstuff sample, and depending on equation (49)), and $A^{(t)}$ (Equation (54)). The system was solved, using the FEM-based commercial code of

COMSOL Multiphysics™ (COMSOL Inc., Stockholm, Sweden); the boundary conditions given by equations (50), (51), and (52); and the initial condition given by equation (53). The geometry (**Figure III.3.2**) and mesh were created with COMSOL. The finite element mesh consisted of triangles with three nodes per element. Mesh parameters determine the accuracy of results and computation time. A mesh convergence study was therefore performed to determine the mesh parameters that gave the minimum elements without altering results.

About 3000 elements were used from the following mesh parameters: maximum element size scaling factor (1), element growth rate (1.5), mesh curvature factor (1), mesh curvature cutoff (0.05), resolution of narrow regions (0.1), resolution of geometry (10), and scale geometry before meshing (x-direction = 1, y-direction = 1, and z-direction = 2). The parameters were modified to avoid mesh problems resulting from the large geometric scale variation, particularly in the thin layers. Lagrange polynomials (second-order function) provided the interpolation function. The linearized problem was solved at each time step by the UMFPACK method (unsymmetric multifrontal method and direct sparse LU factorization).

8.2.4.6 Parameter identification (h_{oil} and R_T) for heat model

To estimate h_{oil} (i.e., the convective heat transfer coefficient), water was heated in the hermetically sealed reactor at $T^\infty = 100, 120$ and 140 °C, under the conditions described in section 8.2.2, where bulk water temperature ($T^{(t)}$) within the closed reactor was recorded every second. Water was chosen as a test fluid for its well-known thermal parameters as a saturated liquid at high temperatures (Wagner et Pruss, 2002); and to guarantee a uniform temperature field, considering the thermal resistance between water and the reactor's inner surface as non-limitant ($R_T = 1 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ K W}^{-1}$). Because heat treatments were conducted in two oil baths, a heat transfer coefficient was identified for each system; $h_{oil (high)}$ for the bath at 250 °C; and $h_{oil (low)}$ for the bath at the selected temperature ($T^\infty = 100\text{--}140$ °C). Thus, h_{oil} is assumed to follow a discontinuous relationship with time:

$$\left. \begin{array}{l} h_{oil} = h_{oil (high)} \\ h_{oil} = h_{oil (low)} \end{array} \right\} \text{when} \left. \begin{array}{l} t \leq t_{transition} \\ t > t_{transition} \end{array} \right\} \quad (59)$$

where, $t_{transition}$ is the period in the first bath at 250 °C.

The $t_{transition}$ for each sample ($a_w = 0.34, 0.76$ and 0.95) at the three temperatures ($T^\infty = 100, 120$ and 140 °C) is represented by a dash-dotted line in **Figure III.3.3**. The sum of squares between experimental ($T_1^{(t)}$) and predicted ($\hat{T}_1^{(t)}$) temperature profiles was minimized by nonlinear regression, as described below in section 8.2.4.8, to obtain the estimated values of $h_{oil (high)}$ and $h_{oil (low)}$.

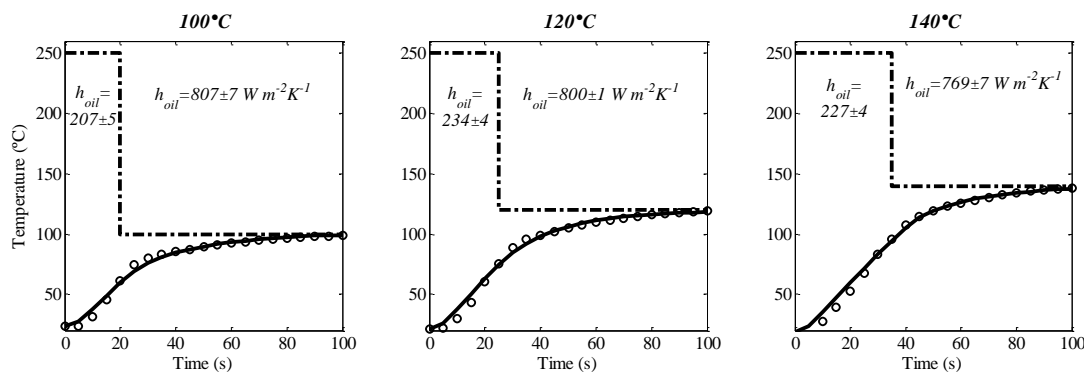


Figure III.3.3. Fitting of time-temperature profiles ($T^{(t)}$) for water, in a hermetically sealed reactor, to identify the convective heat transfer coefficient between reactor and hot oil (T^∞). Experimental data (O) and predicted curves. Dash-dotted lines represent first and second oil bath temperature.

The R_T value was determined for each sample ($a_w = 0.34, 0.76$ and 0.95), as the thermal resistance would depend on the thermophysical properties of the sample (whether liquid or solid). The sample temperature ($T_1^{(t)}$) inside the closed reactor was recorded at 1 Hz. The sums of squares between experimental ($T_1^{(t)}$) and predicted ($\hat{T}_1^{(t)}$) temperature profiles for the three temperatures ($T^\infty = 100, 120$ and 140 °C) were simultaneously minimized by nonlinear regression, as described below in section 8.2.4.8, to obtain the estimated values of R_T for blackberry juice–quartz sand samples for the three different water activities ($a_w = 0.34, 0.76$ and 0.95).

8.2.4.7 Estimates of kinetic parameters

To estimate the kinetic parameters (k_{ref} and E_a) of monomeric anthocyanins ($A^{(t)}$) degradation at high temperatures ($T^\infty = 100$ – 140 °C), all the system parameters identified previously (**Table III.3.1** and **Figure III.3.3**) were introduced into the heat transfer–reaction model. The sum of squares between experimental ($A^{(t)}$) and predicted ($\hat{A}^{(t)}$) anthocyanin concentrations was minimized by nonlinear regression, as described below in section 8.2.4.8, to obtain the estimated values of the rate constant at the reference

temperature (k_{ref} , s^{-1}) and the apparent activation energy (E_a , $J\ mol^{-1}$). The kinetic parameters were determined for each specific a_w product for the three heat treatment temperatures ($T^\circ = 100, 120$ and $140\ ^\circ C$) simultaneously.

8.2.4.8 Statistical methods

The identification of the heat transfer coefficients ($h_{oil\ (high)}$ and $h_{oil\ (low)}$), heat resistance (R_T), and the kinetic parameters (k_{ref} and E_a) were computed with a nonlinear least squares method. The Levenberg–Marquardt algorithm (Seber et Wild, 2003) was used by the “lsqcurvefit” function (MATLAB®, The MathWorks Inc., Natick, MA, USA). The “lsqcurvefit” function returns the fitted parameters (β), the residuals matrix ($residual$) and the Jacobian matrix of the function ($jacobian$). The minimum of the sum of squares function was assessed with different initial values for the parameters (β^0) to avoid obtaining a local minimum (van Boekel, 1996). To compute the 95 % asymptotic confidence intervals of each parameter, the “nlparci” function was used as recommended by Dolan *et al.* (2007). The inputs of the “nlparci” function were the outputs of the “lsqcurvefit” function (i.e., β , $residual$ and $jacobian$) (Matlab®, The MathWorks Inc., Natick, MA, USA).

8.3 Results and discussion

8.3.1 Characteristics of the blackberry juice–quartz sand system

Table III.3.1 presents the composition of the samples prepared from freeze-dried blackberry juice and quartz sand at $25\ ^\circ C$ at three levels of water activity measured before heat treatment, and the thermal properties of samples used in kinetic experiments. Results show that the samples presented an equivalent initial concentration of reactant solutes ($A^0 = 51 \pm 4\ mg\ CGE\ 100\ g^{-1}\ wb$). Porosity also varied significantly between samples, with a maximum of 52 % for the lowest water activity ($a_w = 0.34$).

For granular-type porous foods, the models could not accurately estimate the levels of effective thermal conductivity that are functions only of the components’ properties and volume fractions (Carson *et al.*, 2006). An experimental determination of the thermophysical properties is therefore recommended. Both specific heat and thermal conductivity were determined experimentally and expressed as functions of the sample’s temperature ($T^{(t)}$). The resulting equations for c_i (Equation (57)) and k_i (Equation (58)) were used in the unsteady heat model described in section 8.2.4.2. The

accurate identification of the thermophysical properties was essential for developing the heat model (Equation (49)), as these properties determine the way heat is distributed inside the reactor.

8.3.2 Heat transfer phenomena inside the reactor

8.3.2.1 Convective heat transfer coefficient (h_{oil})

Figure III.3.3 shows the identified values of the convective heat transfer coefficient (h_{oil}) for the silicon oil bath at $T^\infty = 250$ °C ($h_{oil (high)}$) and for the palm olein bath at $T^\infty = 100, 120$ and 140 °C ($h_{oil (low)}$), according to the method described in section 8.2.4.6. The root mean square error (*RMSE*) between the experimental and simulated temperatures was 2 °C. The values were within the range of heat transfer coefficients, as determined by different methods. Various geometries were used for heating by soaking in oil baths at high temperatures for natural convection or in absence of bubbling ($h = 250\text{--}300$ W m⁻² K⁻¹), and in forced convection or with bubbling ($h = 800\text{--}1000$ W m⁻² K⁻¹) (Costa *et al.*, 1999).

However, the identified parameters showed an unusual pattern as the heat transfer coefficient for the silicon oil bath at the higher temperature ($T^\infty = 250$ °C) with agitation ($h_{oil (high)} \sim 200$ W m⁻² K⁻¹) was lower than the parameter for the second bath at lower temperatures ($T^\infty = 100\text{--}140$ °C) and without agitation ($h_{oil (low)} \sim 800$ W m⁻² K⁻¹). The differences between the parameters may have been due to factors such as oil type, oil temperature and viscosity. Another factor is the difference among the thermal boundary layer thicknesses (δ_T) of both systems.

$$h_{oil} = k_{oil} / \delta_t \quad (60)$$

The temperature gradient between the reactor's outer surface ($T^0 = 20$ °C) and the hot silicon oil ($T^\infty = 250$ °C) in the first bath ($\Delta T = 230$ °C, $\delta_T \gg 0$) is significantly higher than the ΔT in the second bath. The temperature gradient between the reactor's heated outer surface at $t_{transition}$ and the hot palm oil ($T^\infty = 100\text{--}140$ °C) tended to zero ($\Delta T \rightarrow 0$, $\delta_T \rightarrow 0$). Hence, reducing the thermal boundary layer thickness (δ_T) increased the convective heat transfer coefficient (h_{oil}), as shown in equation (60).

8.3.2.2 Thermal resistance (R_T)

Thermal resistance (R_T) between the sample and the reactor's inner surface for

each a_w product was identified by minimizing the sum of squares between experimental and predicted temperature profiles, as shown in **Figure III.3.4**. The figure presents the impossibility of finding an optimal R_T for samples with an initial a_w 0.34 or 0.95, as further decreasing R_T did not change the outcome ($RMSE$), thus presenting a situation of nonlimiting heat transfer between the reactor's inner surface and foodstuff sample. However, the estimated values of thermal resistance (R_T), presented in **Table III.3.1**, yielded low values of root mean square error ($RMSE = 2.3\text{ °C}$, 1.6 °C and 1.3 °C for a_w 0.34, 0.76 and 0.95, respectively), equivalent to those obtained for the h_{oil} parameters.

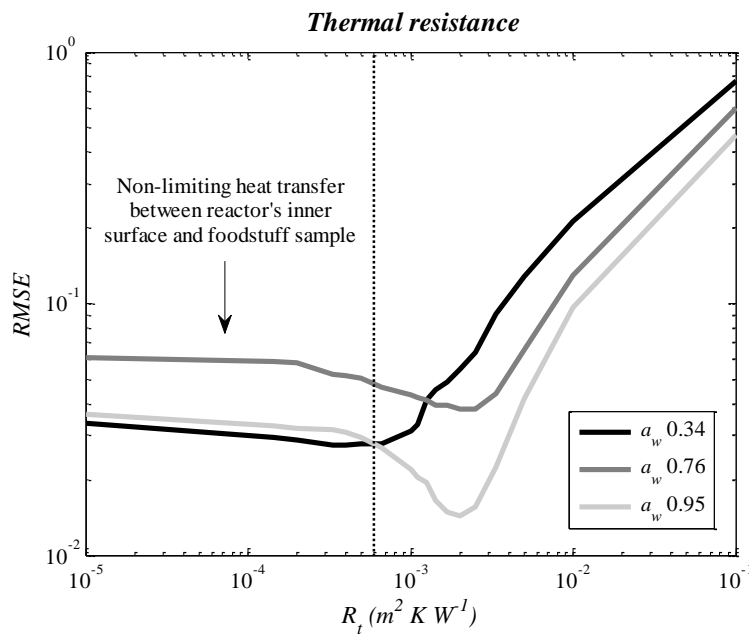


Figure III.3.4. Identification of the thermal resistance (R_t) between reactor inner surface and foodstuff sample for blackberry juice – quartz sand samples at initial a_w 0.34, 0.76 and 0.95, heated from 100 to 140 °C, in a hermetically sealed reactor. $RMSE$ is the root mean square error between the experimental and predicted data. The upright dotted line indicates the zone of non-limiting heat transfer.

Moreover, **Figure III.3.5** presents the fitting of the temperature profiles for blackberry juice–quartz sand samples at initial a_w of 0.34, 0.76 and 0.95, heated from 100 to 140 °C with the identified parameters of thermal resistance (R_T) described above. The good fit of the temperature profiles obtained from the estimated parameters (h_{oil} and R_T) allowed a more reliable estimate of temperature T_i given by the unsteady heat model (Equation (49)).

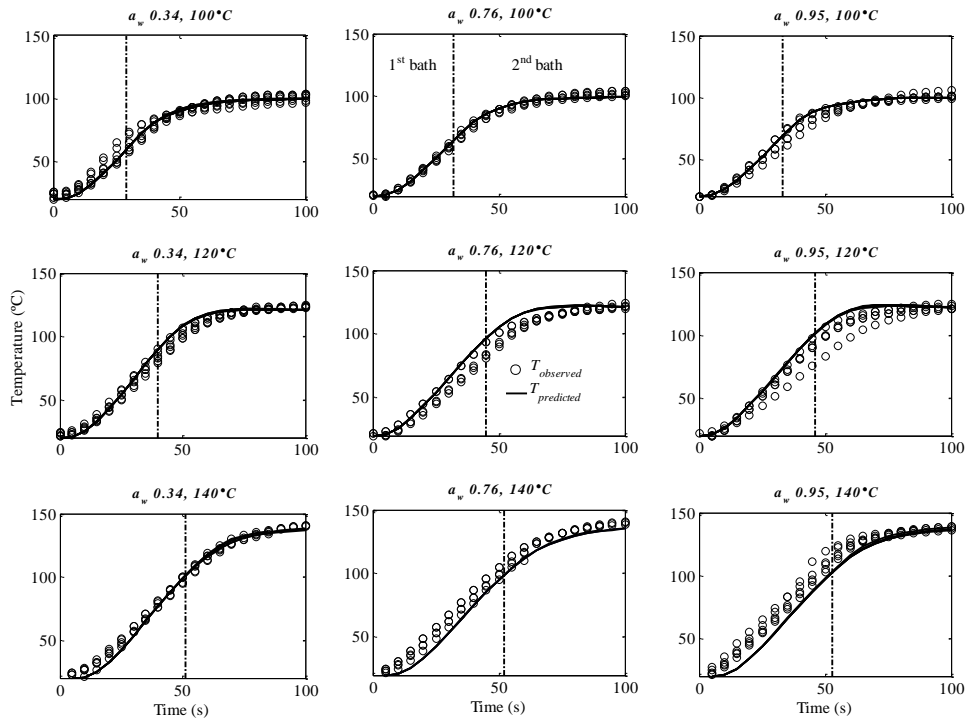


Figure III.3.5. Fitting of time-temperature profiles ($T^{(t)}$) for blackberry juice – quartz sand samples at initial a_w 0.34, 0.76 and 0.95, heated from 100 to 140 °C, in a hermetically sealed reactor, to identify the thermal resistance (R_t) between reactor inner surface and foodstuff sample. Experimental data (O) and predicted curves for each trial. The upright dash–dotted lines depict the value of transition time between baths (first bath at 250 °C).

8.3.3 Estimates of kinetic parameters

A first-order kinetic model for anthocyanin degradation was coupled to the predictive heat transfer model developed in the previous section. This anthocyanin degradation model implied a numerical integration of equation (54), using equation (55) to consider the temperature dependency of the reaction rate constant (k_A).

8.3.3.1 Activation energy (E_a) and rate constant (k_{ref})

Table III.3.2 shows the estimated kinetic parameters of anthocyanin degradation from 100 to 140 °C for the three water activities ($a_w = 0.34, 0.76$ and 0.95) at 25 °C, taking into account the heterogeneous temperature distribution inside the reactor and the parameters previously reported for the reconstituted blackberry juice with an a_w of 0.99 (Jimenez *et al.*, 2010). **Table III.3.2** also includes the kinetic parameters identified by considering a homogeneous temperature inside the reactor (Jimenez *et al.*, 2011). The reaction kinetics during 100–140 °C heat treatments were

well represented by first-order reactions, as low root mean square errors ($RMSE \leq 0.08$) were obtained. This means that the absolute mean error between experimental and predicted values of anthocyanin concentrations was less than 8 %.

The estimated parameters from both methods indicated that the anthocyanin degradation reaction rate constant ($k_{120^\circ C}$) increased from 0.9 to $4.14 \times 10^{-3} s^{-1}$ with decreasing water activity, with a maximum at $a_w = 0.76$. Moreover, no significant difference ($P < 0.05$) was found between the corresponding activation energies (E_a) for the heterogeneous analysis, but a slight difference in E_a was observed for the homogeneous analysis. The use of the heat transfer–reaction model therefore allowed a slight improvement in the identification of kinetic parameters.

Table III.3.2. Estimated kinetic parameters (\bar{E}_a and $\bar{k}_{120^\circ C}$) for anthocyanins thermal degradation from 100 to 140 °C, by two types of analysis: with a space-dependent heat-reaction model (heterogeneous) or by the homogeneous assumption. Mean values \pm 95 % confidence interval.

Analysis	Product a_w	Monomeric anthocyanins ($A^{(t)} / A^0$)		
		\bar{E}_a ($kJ mol^{-1}$)	$\bar{k}_{120^\circ C}$ ($\times 10^{-3} s^{-1}$)	$RMSE^*$
<i>Heterogeneous</i>	0.34 ± 0.04	95 ± 5^b	3.29 ± 0.05^c	0.08
	0.76 ± 0.01	100 ± 8^{ab}	4.14 ± 0.07^a	0.03
	0.95 ± 0.04	87 ± 8^b	2.06 ± 0.08^d	0.05
	$0.99 \pm 0.02^{**}$	90 ± 8^b	0.9 ± 0.1^e	0.07
<i>Homogeneous</i> ***	0.34 ± 0.04	108 ± 7^a	3.5 ± 0.3^{bc}	0.07
	0.76 ± 0.01	99 ± 8^{ab}	3.9 ± 0.4^{ab}	0.06
	0.95 ± 0.04	92 ± 8^b	2.1 ± 0.2^d	0.07
	$0.99 \pm 0.02^{**}$	90 ± 8^b	0.9 ± 0.1^e	0.07

Values with different letters (a – d) are significantly different ($p < 0.05$) in the four water activities conditions, * $RMSE$: root mean square error between experimental and predicted $A^{(t)}$ data.

** Source: Jiménez *et al.* (2010); *** Source: Jiménez *et al.* (2011)

Figure III.3.6 presents the anthocyanin degradation kinetics for the three products ($a_w = 0.34, 0.76$ and 0.95) heated at $T^\circ = 100, 120$ and $140^\circ C$. It shows a good fit between experimental data and predicted curves, using the estimated kinetic parameters presented in **Table III.3.2** for the heterogeneous analysis.

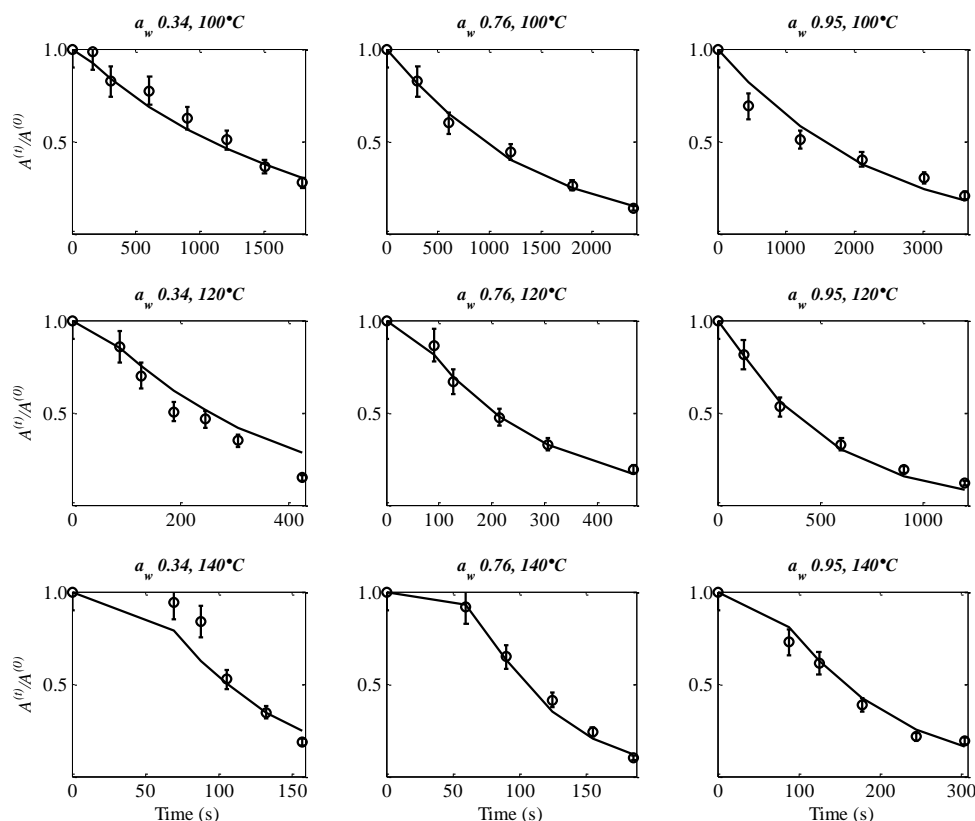


Figure III.3.6. Degradation kinetics of monomeric anthocyanins ($A^{(t)}/A^{(0)}$) from blackberry juice – quartz sand samples at initial a_w 0.34, 0.76 and 0.95 during heat treatments from 100 to 140 °C in a hermetically sealed reactor. Experimental data (O) and predicted curves for each trial. Bars represent 95 % confidence interval ($n = 5$).

To assess the effect of the heterogeneous temperature distribution inside the reactor on anthocyanin degradation kinetics, two locations of the geometry were selected (“cold” and “hot” points) in which temperature profiles and the resulting anthocyanin degradation were simulated. For the lowest water activity sample ($a_w = 0.34$), heated at 140 °C, **Figure III.3.7** shows the temperature profiles at the two locations inside the reactor. A large gap occurs in the temperature distribution during the heating-up stage, showing a difference of 40 °C at $t = 50$ s between the local temperature at the sample’s axisymmetric center (“cold point”) and that at the geometrical boundary (“hot point”).

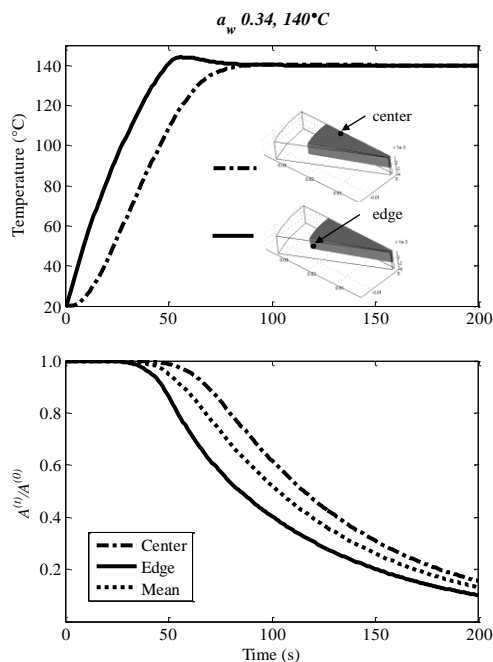


Figure III.3.7. Simulated temperature profile ($T^{(t)}$) and degradation kinetics of monomeric anthocyanins ($A^{(t)}/A^{(0)}$) in two locations inside the hermetically sealed reactor, for blackberry juice – quartz sand samples at initial a_w 0.34 heated at 140°C . Dash-dotted line for the axy-symmetric center (“cold point”), solid line for the edge of the compartment (“hot point”) and dotted line for the volumetric mean.

Consequently, wide variations are found in local anthocyanins concentrations during heat treatment, for example, a gap of more than 20 % in concentration is noted between the two locations at $t = 100$ s of treatment. However, the observed difference did not significantly affect the kinetic parameter estimates, as identification was from the average concentration values and the temperature at one geometrical position (“cold point”).

8.3.3.2 Effects of water activity on anthocyanin degradation

Figure III.3.8 shows temperature dependence of the anthocyanin degradation rate constant (k_A) in blackberry juice–quartz sand samples at three levels of water activity ($a_w = 0.34, 0.76$ and 0.95) and in reconstituted blackberry juice ($a_w = 0.99$) previously reported by Jimenez *et al.* (2010). The Arrhenius plot (**Figure III.3.8a**) corroborates the observation that the anthocyanin-degradation-reaction-rate constant increases with decreasing water activity. Furthermore, similarity of slopes suggests that anthocyanin degradation mechanisms do not modify with varying water activity.

Figure III.3.8b presents an empirical mathematical model describing the relationship between k_{ref} and a_w for the heterogeneous analysis. The model was developed by a curve-fitting software (TableCurve® 2D, Jandel Scientific Software, Corte Madera, CA, USA). A maximum k_{ref} is observed at intermediate moisture ($a_w = 0.76$). The largest variation in k_{ref} appears at the multilayer and “free” water region of the sorption isotherm at 25 °C.

Results suggest that reduced water activity negatively affects anthocyanin stability at high temperatures. Moreover, the observation of a maximum k_{ref} at intermediate moisture may support Jiménez *et al.* (2011) hypothesis that anthocyanin degradation in blackberry juice at high temperatures results more from condensation reactions between 5-hydroxymethylfurfural (HMF) and anthocyanins, and less from hydrolytic mechanisms, because HMF formation and condensation are favored by conditions of limited moisture (Jimenez *et al.*, 2011).

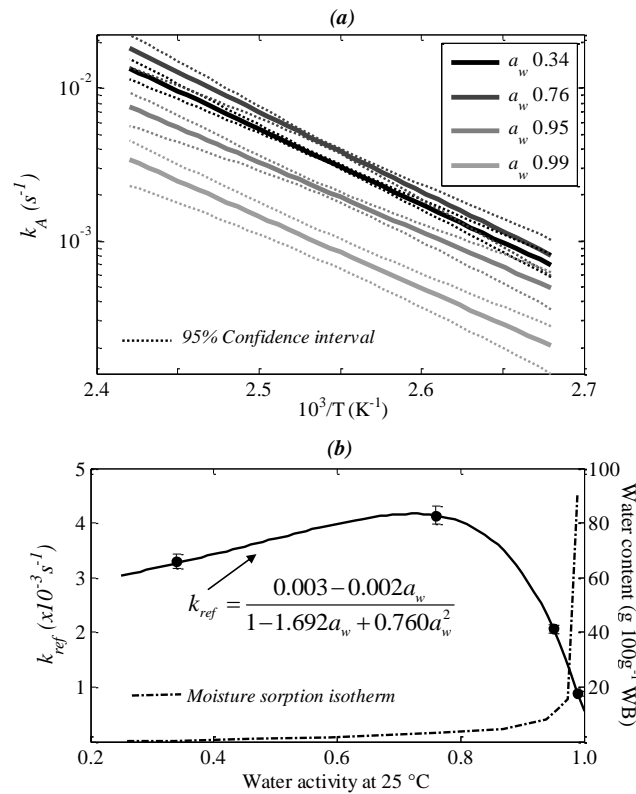


Figure III.3.8. Relationship between anthocyanin degradation rate constants (k_A and k_{ref}) and initial water activity (a_w) for blackberry juice – quartz sand system heated from 100 to 140 °C. (a) Arrhenius plot describing the temperature dependence of k_A at four initial water activities (a_w 0.34, 0.76, 0.95 and 0.99). (b) Empirical model describing k_{ref} (at $T_{ref}=120$ °C) as function of a_w , along with the moisture sorption isotherm at 25 °C.

Bars and dotted lines represent 95 % confidence intervals.

8.3.3.3 Significance of heterogeneous temperature distribution inside the reactor

Figure III.3.9 compares simulated anthocyanin degradation kinetics with the samples at $a_w = 0.34$ and 0.76 , heated at $140\text{ }^{\circ}\text{C}$, using the parameters (E_a and k_{ref}) estimated by the homogeneous and heterogeneous analyses (**Table III.3.2**). These results show that improvement in identifying kinetic parameters was not substantial for anthocyanin degradation at high temperatures, particularly when considering the complexity of the heterogeneous approach versus the simplicity of assuming homogeneity.

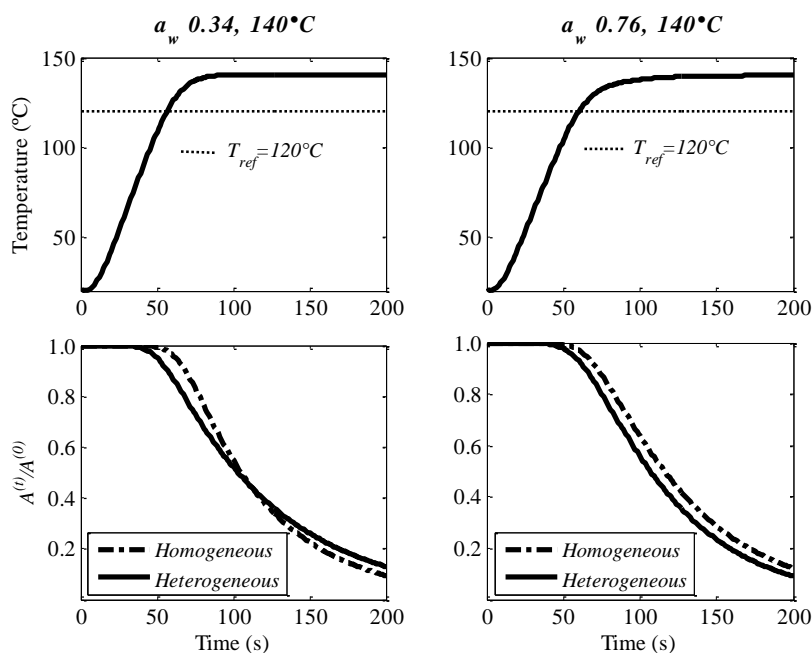


Figure III.3.9. Simulated temperature profile ($T^{(t)}$) and degradation kinetics of anthocyanins ($A^{(t)}/A^{(0)}$) for blackberry juice – quartz sand samples at initial a_w 0.34 and 0.76 heated at $140\text{ }^{\circ}\text{C}$, under homogeneous and heterogeneous temperature distribution within the sealed reactor.

We therefore need to identify the conditions under which the heterogeneous approach would be advisable. **Figure III.3.10** shows a series of combinations of kinetic parameters (k_{ref} and E_a) to assess the impact of using the heterogeneous instead of the homogeneous approach in identifying the kinetic parameters of compound X. **Figures III.3.10a** and **III.3.9b** present the Arrhenius plot, describing the temperature dependence of k_X at four activation energies ($E_a = 50$ to 300 kJ mol^{-1}) with the same $k_{ref} = 3 \times 10^{-3}\text{ s}^{-1}$ (**Figure III.3.10a**), and at four rate constants ($k_{ref} = 1 \times 10^{-4}$ to $1 \times 10^{-1}\text{ s}^{-1}$) with an equal $E_a = 100\text{ kJ mol}^{-1}$ (**Figure III.3.10b**), giving a total of eight

combinations of kinetic parameters. **Figures III.3.10c** and **d** represent the simulated temperature profiles ($T^{(t)}$) applied to compound X at the reactor's “cold point” for a product at an initial a_w of 0.34, heated at 140 °C and considering the thermophysical properties and thermal parameters of **Table III.3.1**.

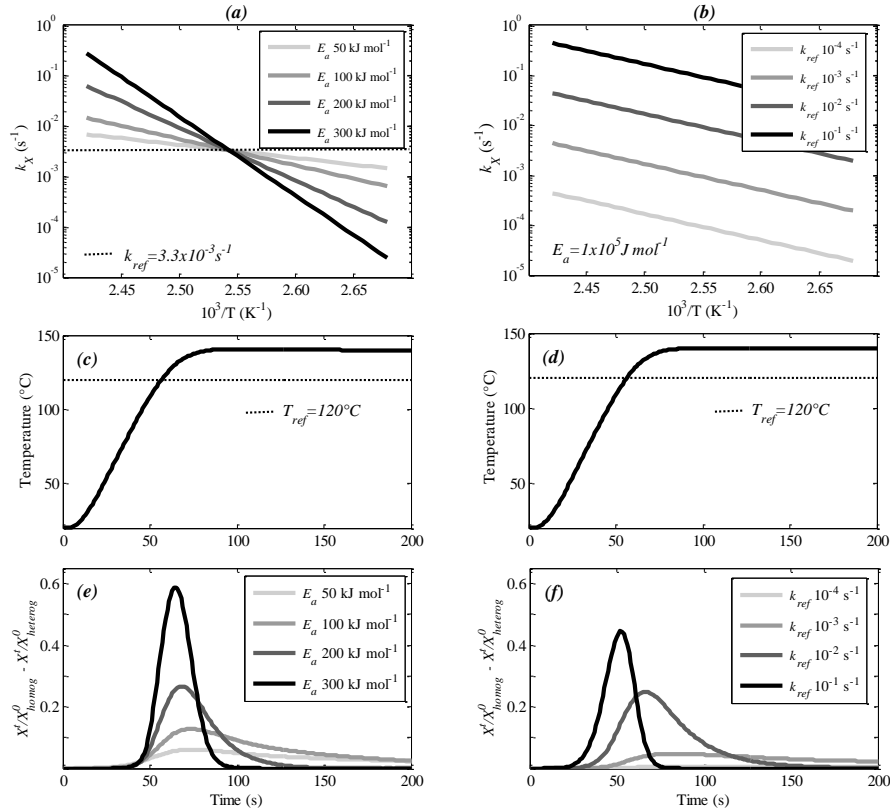


Figure III.3.10. Arrhenius plot describing the temperature dependence of k_X at four activation energies ($E_a=50\text{--}300\text{ kJ mol}^{-1}$) with the same $k_{ref} = 3 \times 10^{-3}\text{ s}^{-1}$ (a), and at four rate constants ($k_{ref}=1 \times 10^{-4}\text{--}1 \times 10^{-1}\text{ s}^{-1}$) with $E_a=100\text{ kJ mol}^{-1}$ (b). Simulated temperature profile ($T^{(t)}$) for a product at initial a_w 0.34 heated at 140 °C at the “cold point” of the reactor (c and d), and gap between the degradation kinetics of a compound X ($X^{(t)}/X^{(0)}$) estimated under homogeneous and heterogeneous temperature distribution within the sealed reactor for the previous kinetic parameters (e and f).

Finally, **Figures III.3.10e** and **III.3.10f** show the gaps among the degradation kinetics of compound X ($X^{(t)}/X^{(0)}$), estimated under homogeneous and heterogeneous temperature distribution within the sealed reactor for each combination of kinetic parameters. The simulations indicate that the higher the kinetic parameter (E_a and k_{ref}), the greater the error made when using the homogeneous approach. The difference of concentrations of X simulated under homogeneous and heterogeneous temperature distribution could reach almost 60% for the higher activation energy combination

($E_a = 300 \text{ kJ mol}^{-1}$ and $k_{120^\circ\text{C}} = 3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) and 45 % for the higher reaction rate constant at $T_{ref} = 120^\circ\text{C}$ ($k_{ref} = 1 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ and $E_a = 100 \text{ kJ mol}^{-1}$). Under these conditions, using the heterogeneous approach would indeed be justified. These orders of magnitudes for kinetic parameters are characteristic of microbial inactivation and protein denaturation (van Boekel, 2009a).

8.4 Conclusions

A space-and-time dependent model, which combines heat transfer and chemical reaction, was developed to identify kinetic parameters under non-isothermal conditions for intermediate-moisture foodstuffs, commonly used in agroindustry. When a heterogeneous distribution of temperature inside the product is taken into account, identification of kinetic parameters improved slightly. However, the complexity of the heterogeneous analysis, compared with the homogeneous assumption, meant that the improvement accomplished was not significant for anthocyanin degradation at high temperatures. Even so, for some applications, the heat transfer–reaction model would allow the generation and adjustment of temperature profiles of heat processes to better achieve expected results, such as the nutritional and microbiological quality of heat-sensitive foodstuffs during high-temperature processing.

8.5 Acknowledgments

We are grateful to the EU for funding the PAVUC Project (Contract No. FP6-0015279), and to the French Cultural and Cooperation Centre for Central America (CCCAC, its French acronym) and the University of Costa Rica for their financial support. We are also grateful to Julien Ricci for his technical assistance.

9 Publication #4 : Couplage de la déshydratation-imprégnation par immersion et la stérilisation de papaye verte imprégnée d'une solution de jus de mûre

Des tranches fines (1,5 mm d'épaisseur) de papaye verte ont été imprégnées d'une solution de saccharose-jus de mûre déshydratée par DII pour produire un produit d'humidité intermédiaire. Les effets de la température de traitement et de la molalité du saccharose ajouté ($m_{\text{saccharose}}$) dans le transfert de matière pendant la DII ont été évalués à l'aide d'une étude cinétique et de la méthodologie de surface de réponse (MSR). La MSR a été utilisée pour modéliser la perte en eau (WL), le gain en sucre (SG) et le gain en anthocyanes (AG) comme fonction des variables du traitement. Pour toutes les réponses (WL , SG et AG), le transfert de matière survient principalement dans les cinq premières minutes d'immersion. La molalité du saccharose ($m_{\text{saccharose}}$) a été le facteur principal qui a affecté toutes les réponses : en augmentant, la WL et le SG ont augmenté tandis que le AG a diminué. Le transfert de matière limite donc l'imprégnation des anthocyanes mais pas l'incorporation de saccharose. Une fois que l'opération de DII a été caractérisée, le couplage entre l'imprégnation et le traitement thermique à hautes températures a été analysé à l'aide d'une simulation numérique. Les conditions du procédé combiné, conçu pour atteindre un produit final riche en anthocyanes, ont été basse molalité de saccharose ajoutée ($m_{\text{saccharose}} < 1 \text{ mol kg}^{-1}$) et haute température de traitement ($T > 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$) pour la déshydratation osmotique, couplées avec un traitement de stérilisation de courte durée à haute température pour stabiliser le produit.

Coupling Osmotic Dehydration with Heat Treatment for Green Papaya Impregnated with Blackberry Juice Solution

Nadiarid Jiménez^a, Philippe Bohuon^{b, *}, Manuel Dornier^b, Marvin Soto^c,
Ana Mercedes Pérez^c and Fabrice Vaillant^d

^a Escuela de Tecnología de Alimentos, Universidad de Costa Rica (UCR), Apartado Postal
11501–2060, San José, Costa Rica

^b Montpellier Supagro, UMR QualiSud, 1101 avenue Agropolis, CS 24501, 34093 Montpellier
Cedex 5, France

^c Centro Nacional de Ciencia y Tecnología de Alimentos (CITA), UCR

^d Centre de coopération internationale en recherche Agronomique pour le développement
(CIRAD), UMR QualiSud, TA B-95/15, 73 rue Jean François Breton, 34398 Montpellier Cedex
5, France

*Corresponding author: Telephone: +33 467615726; fax: +33 467615728;
e-mail: philippe.bohuon@cirad.fr

Abstract

Thin slices (1.5 mm thick) of green papaya were impregnated with a blackberry juice–sucrose solution and osmotically dehydrated to produce an intermediate-moisture product. The effect of processing temperature (T) and sucrose-added molality ($m_{sucrose}$) on mass transfer during osmotic dehydration was assessed, using a kinetics study and response surface methodology (RSM). The RSM was used to model water loss (WL), sugar gain (SG), and anthocyanin gain (AG) as functions of processing variables. For all responses (WL , SG , and AG), mass transfer occurred mainly in the first 5 min of immersion. Sucrose molality ($m_{sucrose}$) was the main factor affecting all responses: as it increased, so did WL and SG , but AG decreased. Water transfer therefore limits anthocyanin impregnation, but not sucrose incorporation. Once the osmotic operation was characterized, the coupling between impregnation and heat treatment at high temperatures was analyzed, using numerical simulation. The conditions of the combined process, designed to achieve an anthocyanin-rich final product, are low sucrose-added molalities ($m_{sucrose} < 1 \text{ mol kg}^{-1}$) and high processing temperatures ($T > 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$) for osmotic dehydration, coupled with high-temperature, short-time (HTST) sterilization treatments for product stabilization.

Keywords: blackberry juice; green papaya; osmotic dehydration; heat treatment; anthocyanins; response surface methodology

9.1 Introduction

Green papaya (*Carica papaya* L.) is traditionally used in Latin America to produce candied fruit (Francis, 1994). Its firm texture and neutral flavor make it suitable for impregnation with artificial or natural colorants, such as blackberry juice, to obtain an intermediate-moisture product for use in food formulations.

Blackberries (*Rubus adenotrichus* Schltdl.) are a good source of phenolic compounds, including anthocyanins (Mertz *et al.*, 2007). These natural red pigments are water soluble and can offer an alternative to synthetic dyes (Cisse *et al.*, 2009). Anthocyanins also present potential health benefits (Giusti et Jing, 2007) and high antioxidant activity, compared with other fruits (Fan-Chiang et Wrolstad, 2005).

Anthocyanins can be incorporated into green papaya through osmotic dehydration. The fruit is immersed in a hypertonic solution that contains blackberry juice. During osmotic dehydration, the product is in contact with a low water activity solution in which a counter current mass transfer is established. That is, water is transferred from the product to the solution and, in the opposite direction; soluble solids present in the osmotic solution are incorporated into the food material (Shi et Le Maguer, 2002).

This process—impregnating fruit juices and sugar syrups containing vitamins, minerals, bioactive compounds, and other food ingredients to formulate fortified or value-added fruit products—has been used to produce apple snacks fortified with *trans*-resveratrol glucoside (Joshi et Rupasinghe, 2010) and calcium (Alzamora *et al.*, 2005); apple and banana impregnated with grape phenolics (Rózek *et al.*, 2010); and partially ripe mangoes impregnated with a mango juice–sugar syrup (Sriwimon et Boonsupthip, 2011). These developments respond to growing demand for healthier snacks, encouraging manufacturers to reassess the fruit sector.

Osmotic dehydration, however, yields intermediate-moisture products, and other treatments must often be incorporated to either further reduce water activity or destroy microorganisms and increase shelf life. Hence, osmotic dehydration is often coupled with thermal treatment such as pasteurization, sterilization, frying, air-drying, or baking (Ikoko et Kuri, 2007 385; Lenart et Lewicki, 2006 376).

Thermal processing involves heating foods at temperatures between 60 and 150 °C, depending on the product's pH and desired shelf life. Moreover, the magnitude and duration of heat treatment strongly and negatively influence the stability of most bioactive molecules of interest in health-food products. This is true for anthocyanins,

which, in most cases, are drastically reduced when food products are processed at high temperatures (Patras *et al.*, 2010). Recently, high-temperature treatments (100 to 140 °C), combined with decreasing water activity during processing, were reported to severely degrade anthocyanins in blackberry juice (Jimenez *et al.*, 2011).

The interaction between anthocyanins impregnation by osmotic dehydration and high-temperature treatment of the intermediate-moisture product must therefore be systematically analyzed. The analysis would help improve treatments for obtaining a high-quality food ingredient.

This study has three objectives: first, to assess the effect of sucrose concentration and processing temperature on the mass transfer phenomena that occur during osmotic dehydration of green papaya being impregnated with a blackberry juice solution. Emphasis is given to anthocyanins gain during soaking and its interaction with water loss. The second objective is to model, using response surface methodology (RSM), water loss (WL), sugar gain (SG), and anthocyanins gain (AG) as functions of processing variables. The final objective is to optimize anthocyanin content in the final product when previous osmotic dehydration is coupled with high-temperature treatments such as sterilization.

9.2 Materials and methods

9.2.1 Materials

A native variety of green papaya was harvested at early maturity (white pulp and seeds) in the Puntarenas Region of Costa Rica. Fully ripe, tropical highland blackberries were also harvested, but in the Cartago Region, Costa Rica (1500 m above sea level), and frozen at -20 °C.

The frozen blackberries were then thawed at 5 °C over 24 h and pressed with a discontinuous hydraulic press (OTC 25-ton H-frame Hydraulic Shop Press, Series Y125, Owatonna, MN, USA) to obtain a low turbidity juice at 80 g kg⁻¹ TSS. It was kept frozen at -18 °C. Initial values for the juice were anthocyanin contents at $A^{(0)} = 625 \pm 18$ mg kg⁻¹ juice, expressed as cyanidin-3-glucoside equivalents (CGE); and water content at $W^{(0)} = 0.92 \pm 0.01$ kg kg⁻¹ juice.

The sugar profile was as follows: glucose at 117 ± 7 g kg⁻¹ fruit (dw), fructose at 104 ± 8 g kg⁻¹ fruit (dw), and zero sucrose (i.e., ≤ 0.5 g kg⁻¹). Sucrose, the osmotic agent, was purchased in a local supermarket as granulated cane sugar, refined to food-

grade, commercial quality. The following chemicals were also used: acetone and HPLC-grade acetonitrile, obtained from JT Baker, Inc. (Phillipsburg, NJ, USA), and 96% formic acid from Sigma–Aldrich (St. Louis, MO, USA).

9.2.2 Sample preparation and osmotic dehydration

Figure III.4.1 shows a flowchart for processing green papaya discs, impregnated with blackberry juice, into an intermediate-moisture product. Green papaya was chosen as a substrate for impregnation with fruit juices because of its firm texture and neutral taste, conferred by high contents of pectin and dietary fiber (Mahattanatawee *et al.*, 2006).

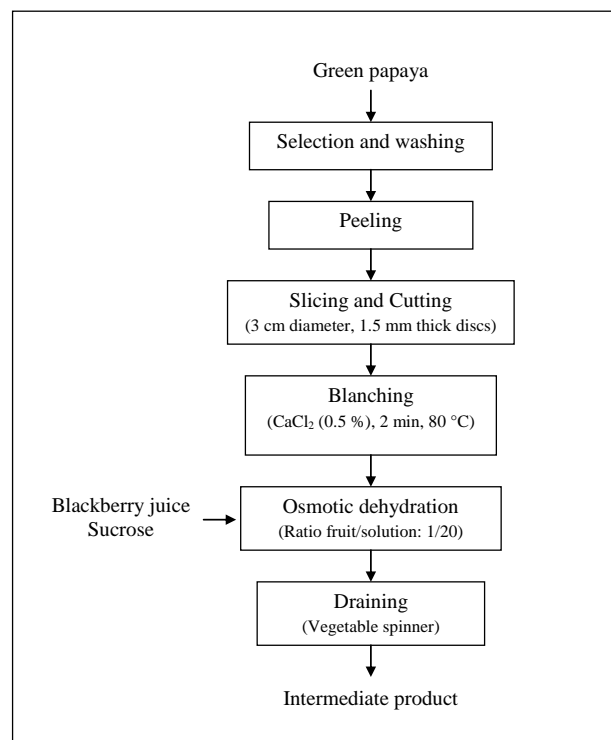


Figure III.4.1. Flowchart for the osmotic dehydration and impregnation of green papaya with blackberry juice solution.

9.2.2.1 Preliminary operations

Green papaya was selected (white pulp and seeds), washed, peeled, and sliced to a 1.5-mm thickness, and then cut into 3-cm diameter discs. Size and disc shape were selected to obtain a high surface-to-thickness ratio, as this ratio plays a significant role in mass exchange (Lazarides *et al.*, 1999). The papaya discs were then blanched by immersion in a CaCl₂ (0.5% w/w) solution at 80 °C for 2 min. Blanching removed latex and modified plant tissue structure, increasing permeability and facilitating impregnation by sucrose and anthocyanins (Lenart et Lewicki, 2006).

9.2.2.2 Osmotic dehydration

Impregnation solutions were prepared by dissolving specific amounts of sucrose in blackberry juice to obtain molalities that ranged from 0.0 to 3.0 mol kg⁻¹ water. A solution-to-sample ratio of 20:1 (w/w) was used to reduce the effect of dilution during osmotic treatment (Lazarides *et al.*, 1999). The osmotic solution composition (blackberry juice–sucrose) had a dual purpose: to formulate the product in terms of odor, taste, color, and phenolic compounds of blackberry and, simultaneously, dehydrate the sample to produce an intermediate-moisture product.

All experiments were carried out in closed glass jars within a thermostatically controlled, shaking water bath (Barnstead/Lab-Line, Dubuque, IA, USA). The experiments were performed at temperatures from 30 to 70 °C for varying immersion times in the kinetics study, and at a fixed time (60 min) in the experimental design, to ensure that equilibrium in the mass transfer was reached. The thermal degradation of anthocyanins during osmosis can be considered as insignificant ($T \leq 70$ °C and $t \leq 60$ min), according to results of a study reported by (Cisse *et al.*, 2009) on low-temperature thermal treatment of blackberry juice. After treatment, the discs were washed with tap water for few seconds to remove excess osmotic solution, drained, and gently blotted with tissue paper.

9.2.3 Extraction of phenolic compounds

Impregnated samples (10 g each) were homogenized with 40 mL of acetone/water (7:3, v/v) and 10 mL of acetone in an ULTRA-TURRAX[®] homogenizer (IKA/Werke, Staufen, Germany). Phenolics were then extracted twice, for 10 min each session, with 25 mL of acetone/water (7:3, v/v), using an ultrasonic bath (model FS60H, Fisher Scientific, Pittsburgh, PA, USA). Extracts were separated by centrifuging at 5660×g for 10 min (centrifuge model 120, IEC Multi RF[™], ThermoIEC, Needham Heights, MA, USA) and filtering through cotton (to prevent pigment retention in filter paper). The phenols were then concentrated under vacuum in a rotary evaporator (011 rotor and 461 water bath; BÜCHI Labortechnik, Flawil, Switzerland) to remove acetone (at 40 °C).

9.2.4 Analytical methods

9.2.4.1 Moisture and sucrose content

Moisture content was determined in a vacuum oven at 70 °C until constant weight was reached, as according to AOAC standard 920.151 (AOAC, 1990). Analyses were performed in triplicate. Sucrose content was calculated by mass balance, because no sucrose was detected in green papaya (USDA, 2010).

9.2.4.2 Anthocyanin content as determined by HPLC

Phenolic compounds were analyzed by HPLC-DAD (Shimadzu Scientific Instruments, Kyoto, Japan), featuring a C18 column (Phenomenex, Torrance, CA, USA). DAD detection was carried out between 200 and 600 nm, using a method described by (Mertz *et al.*, 2007). Chromatographic conditions were as follows: 30 °C; 0.3 mL min⁻¹ flow rate; 20 µL injection volume; eluent A = water/formic acid, 98:2, v/v; and eluent B = acetonitrile/water/formic acid, 80:18:2, v/v. The gradients used for separation were from 5 to 25 % B in 20 min, from 25 to 100 % B in 5 min, and from 100 to 5 % B in 5 min, after which the column was equilibrated for 10 min at 5 % B. Anthocyanin contents were expressed as cyanidin-3-glucoside equivalents (mg kg⁻¹), the most prevalent anthocyanin in blackberry at 95 % (w/w) (Mertz *et al.*, 2007).

9.2.5 Expression of responses

9.2.5.1 Water loss

Water loss (WL, kg kg⁻¹ green papaya) was expressed as the net loss of water (in kg) from the green papaya between its initial and impregnated states, based on the fruit's initial sample weight in kilograms.

$$WL^{(t)} = W^{(0)} - \frac{m^{(t)} W^{(t)}}{m^{(0)}} \quad (61)$$

where, $W^{(0)}$ is the water content and $m^{(0)}$ is the weight of the green papaya discs at initial time; $W^{(t)}$ is the water content and $m^{(t)}$ is the weight of the dehydrated sample at immersion time t .

9.2.5.2 Sugar gain

Sugar gain (SG, kg kg⁻¹ green papaya) was calculated as the gain of sucrose (in kg) by the green papaya between its initial and osmotically treated states, based on the

fruit's initial sample weight in kilograms.

$$SG = \frac{S^{(t)} m^{(t)}}{m^{(0)}} - S^{(0)} \quad (62)$$

where, $S^{(0)}$ is the sucrose content of green papaya at initial time ($S^{(0)} = 0$); and $S^{(t)}$ is the sucrose content of impregnated sample at immersion time t .

9.2.5.3 Anthocyanin gain

Anthocyanin gain (AG , mg kg^{-1} green papaya) was expressed as the gain of cyanidin-3-glucoside equivalents (CGE) in mg by the green papaya between its initial and impregnated states, based on the fruit's initial sample weight in kilograms.

$$AG = \frac{A^{(t)} m^{(t)}}{m^{(0)}} - A^{(0)} \quad (63)$$

where, $A^{(0)}$ is the anthocyanin contents of green papaya at initial time ($A^{(0)} = 0$); and $A^{(t)}$ is the anthocyanin contents of the impregnated sample at immersion time t .

9.2.6 Kinetics of mass transfer

Osmotic treatments were performed with three sucrose molalities (0, 1.5, and 3.0 mol kg^{-1}) at 50°C over increasing immersion times ($t = 2, 4, 8, 15, 30$, and 60 min). Kinetics of water loss (WL), sugar gain (SG), and anthocyanin gain (AG) were obtained to assess the immersion time required to reach equilibrium.

9.2.7 Experimental design and statistical analysis

A rotatable central composite design (RCCD) was performed, using 4 factorial, 4 axial, and 3 central points (triplicate only at the central point) and resulting in 11 experiments. This experimental design was used to obtain a second-order polynomial model to describe WL , SG , and AG (dependent variables) as functions of two independent variables: processing temperature (T) and sucrose molality (m). The immersion time was fixed at 60 min .

The statistical design, with coded and real values of factor variables, is given in **Table III.4.1**. All experiments were performed randomly, and data treated with STATISTICA 7.0 software (StatSoft Inc., Tulsa, OK, USA). The second-order polynomial model, used to describe the response variable Y_k (WL , SG , and AG) as a function of factor variable X_i , was:

$$Y_k = \beta_{k0} + \sum \beta_{ki} X_i + \sum \beta_{kii} X_i^2 + \sum \beta_{kij} X_i X_j \quad (64)$$

where, X_1 is the processing temperature as a coded value ($T = 14.1 \times X_1 + 50$); X_2 is the sucrose-added molality as a coded value ($m_{sucrose} = 1.1 \times X_2 + 1.5$); β_{k0} is the polynomial constant; and β_{ki} , β_{kii} , and β_{kij} $i \neq j$ are the linear, quadratic, and interaction regression coefficients, respectively. Model validity was assessed by the coefficient of determination (R^2) between the actual and predicted responses; the P-value that tests the probability that the true value of multiplicative parameters of the model are zero; and the lack-of-fit tests that give the probability (P_{lof}) for lack-of-fit variance to be equal to pure error variance. Additionally, graphical analysis of observed versus predicted values was performed to check for random distribution.

Table III.4.1. Central composite design matrix with coded and real values of the independent variables (temperature and sucrose added molality, $m_{sucrose}$) and experimental responses to water loss (WL), sugar gain (SG) and anthocyanins gain (AG) after 60 min.

Assay	Temperature (°C)	$m_{sucrose}$ (mol kg ⁻¹)	WL (kg kg ⁻¹)	SG (kg kg ⁻¹)	AG (mg kg ⁻¹)
1	36 (−1)	0.4 (−1)	0.420	0.251	388.8
2	36 (−1)	2.6 (+1)	0.621	0.246	211.0
3	64 (+1)	0.4 (−1)	0.155	0.154	702.2
4	64 (+1)	2.6 (+1)	0.608	0.288	261.3
5	30 (−1.41)	1.5 (0)	0.420	0.251	388.8
6	70 (+1.41)	1.5 (0)	0.357	0.330	497.7
7	50 (0)	0.0 (−1.41)	0.053	0.051	704.4
8	50 (0)	3.0 (+1.41)	0.610	0.311	212.4
9	50 (0)	1.5 (0)	0.444	0.304	470.6
10	50 (0)	1.5 (0)	0.487	0.259	374.1
11	50 (0)	1.5 (0)	0.512	0.275	337.3

Models were established, using only significant regression coefficients ($P < 0.05$). Response contour diagrams and observed versus predicted plots were generated with MATLAB[®] software, version 7.0 (The MathWorks Inc., Natick, MA, USA).

9.2.8 Numerical estimation of anthocyanin degradation during high-temperature treatment

The effect of two high-temperature treatments on anthocyanin degradation of the intermediate moisture product (green papaya impregnated with blackberry juice) was assessed by numerical simulation. Two sterilization treatments were compared—one conventional and one high-temperature, short-time (HTST) treatment—using the same F -value ($F_0 = 2.8$ min, with $T_{ref} = 121.1$ °C, and $z = 10$ °C). **Figure III.4.2** shows the three main steps of the method used to assess the coupling between osmotic dehydration and heat treatment for green papaya impregnated with blackberry juice.

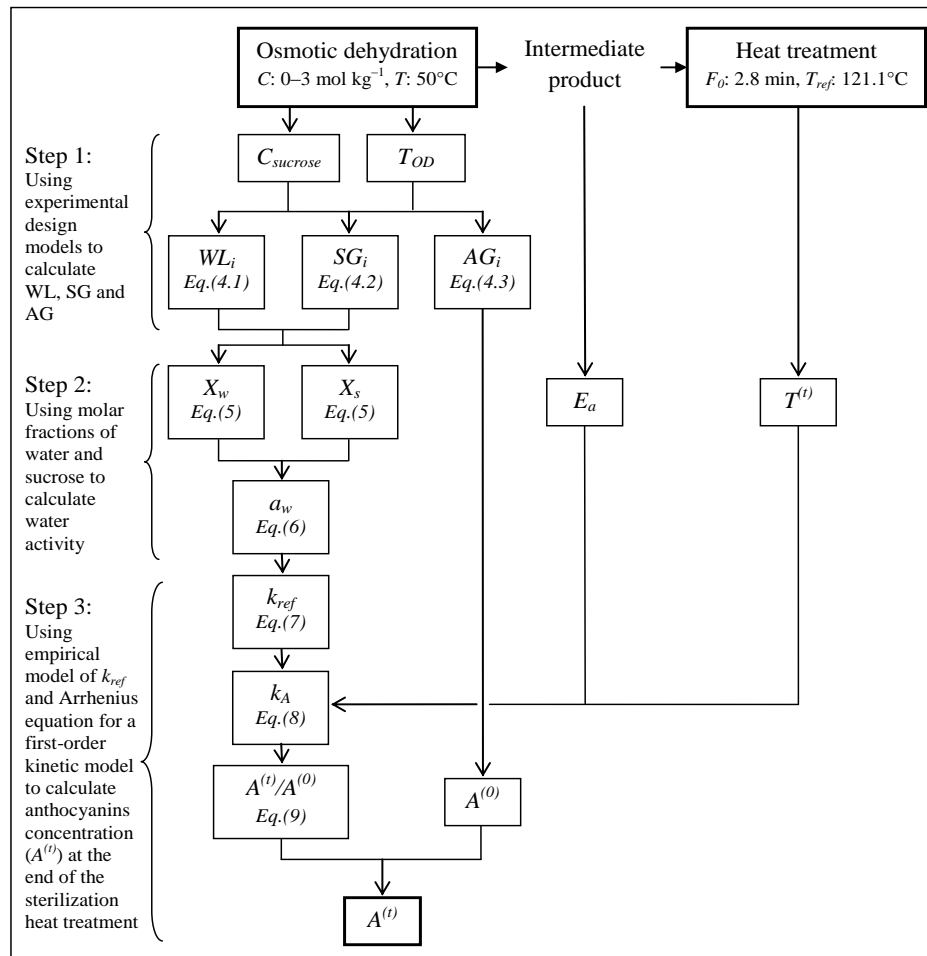


Figure III.4.2. Flowchart for the numerical estimation of anthocyanins concentration ($A^{(t)}$) in green papaya impregnated with blackberry juice solution from the coupling of osmotic dehydration and heat treatment.

9.2.8.1 Step 1: Using experimental design models

The characteristics (WL , SG , and AG) of the intermediate moisture products were calculated from models generated by the experimental design (Equations 4.1, 4.2, and 4.3, respectively, in **Table III.4.2**) with sucrose molalities ranging from 0.0 to 3.0 mol kg⁻¹ and the temperature at 50 °C.

9.2.8.2 Step 2: Water activity of intermediate moisture product

The molar fraction of water (X_w) and sucrose (X_s) of each intermediate moisture product was calculated from the corresponding mass fraction of water ($W^{(t)}$) and sucrose ($S^{(t)}$). These, in their turn, were calculated from the WL and SG values obtained in step 1. The following Equation (65) summarizes the performed calculations:

$$\begin{aligned} X_w &= \frac{W^{(t)}/MW_w}{W^{(t)}/MW_w + S^{(t)}/MW_s} & \text{with} & \begin{cases} W^{(t)} = (W^{(0)} - WL_i) \times (1 - WL_i + SG_i) \\ S^{(t)} = SG_i \times (1 - WL_i + SG_i) \end{cases} \\ X_s &= \frac{S^{(t)}/MW_s}{W^{(t)}/MW_w + S^{(t)}/MW_s} \end{aligned} \quad (65)$$

where, MW_w and MW_s were the molecular weight of water (18.0 g mol⁻¹) and sucrose (342.3 g mol⁻¹), respectively; and $W^{(0)}$ the mass fraction of water in green papaya at initial time (0.93 ± 0.02 kg kg⁻¹). Later, the water activity (a_w at 25 °C) of each intermediate moisture product was calculated through Norrish's equation (Equation (66)), from the molar fractions of water (X_w) and sucrose (X_s):

$$a_w = X_w \exp(-K X_s^2) \quad (66)$$

where, K is a correlating constant, estimated as $K = 6.01$ for highly concentrated sucrose solutions (Baeza *et al.*, 2010).

9.2.8.3 Step 3: Anthocyanin concentration in sterilized product

Anthocyanin concentration $A^{(t)}$ for each product at the end of the heat treatment was estimated by considering the kinetic parameters, E_a and k_{ref} , for anthocyanin degradation. These parameters were identified in a previous study on high temperatures ($T^\infty = 100\text{--}140$ °C) and different water activities ($a_w = 0.34\text{--}0.99$) (Jimenez *et al.*, 2011). Equation (67) below presents the relationship obtained between the reaction rate constant k_{ref} (s⁻¹) at $T_{ref} = 120$ °C and initial water activity (a_w) at 25 °C:

$$k_{ref} = 0.004 / \left(1 + \exp \left[(a_w - 0.957) / 0.029 \right] \right) \quad (67)$$

The rate constant k_A (s^{-1}) for anthocyanin degradation varied with the system's absolute temperature, T (K), according to the Arrhenius equation, as follows:

$$k_A = k_{ref} \exp \left[\frac{-E_a}{R} \left(\frac{1}{T^{(t)}} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right] \quad (68)$$

where, k_{ref} (s^{-1}) is the rate constant at the reference temperature (Equation (67)), E_a is the apparent activation energy ($92 \pm 8 \text{ kJ mol}^{-1}$), R is the gas constant ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), and $T^{(t)}$ is the temperature during heat treatment. The reference temperature was chosen to be in the middle of the studied temperature range, that is, $T_{ref} = 120 \text{ }^\circ\text{C}$.

The decrease of anthocyanin content ($A^{(t)}$) during high-temperature treatment was described in terms of irreversible first-order kinetics (Jimenez *et al.*, 2010):

$$\frac{dA}{dt} = -k_A A^{(t)} \quad (69)$$

Finally, the anthocyanin content $A^{(t)}$ (mg CGE kg^{-1} green papaya) of the product after heat treatment was calculated as the product of the residual anthocyanin concentration ($A^{(t)}/A^{(0)}$) times anthocyanin gain ($AG = A^{(0)}$, mg CGE kg^{-1} green papaya). The method described for the coupling analysis is outlined in **Figure III.4.2**.

9.3 Results and discussion

9.3.1 Kinetics of osmotic dehydration

Figure III.4.3 shows kinetics of water loss (WL), sugar gain (SG), and anthocyanin gain (AG) during osmotic dehydration at three sucrose molalities ($m_{sucrose} = 0, 1.5, \text{ and } 3.0 \text{ mol kg}^{-1}$ water) at the same processing temperature ($T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$). Two patterns were observed in the mass transfer kinetics: first, when no sucrose was added to blackberry juice ($m_{sucrose} = 0 \text{ mol kg}^{-1}$ water), lower WL and SG and higher AG values were observed. The second pattern showed that, where sucrose was added as two different concentrations ($m_{sucrose} = 1.5 \text{ and } 3.0 \text{ mol kg}^{-1}$ water), significant water loss and sugar gain were observed, with reduced anthocyanin gain. That is, water transfer limited anthocyanin impregnation, but did not prevent sucrose incorporation.

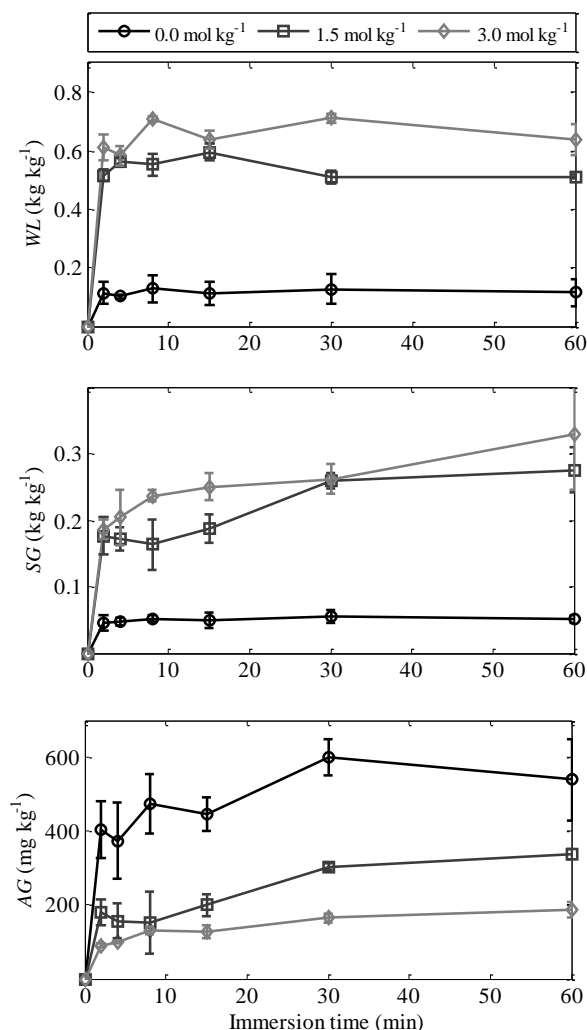


Figure III.4.3. Kinetics of water loss (WL), sugar gain (SG) and anthocyanin gain (AG) during osmotic dehydration and impregnation of green papaya with blackberry juice solution at three sucrose added molalities at 50 °C. Bars represent 95% confidence interval ($n=3$).

The first case (no sugar added to the juice) corresponds to impregnation soaking. During this process, the gradient of solute concentration drives the osmotic solution into the food product (Shi et Le Maguer, 2002). This explains the high anthocyanin concentration in the impregnated product ($AG \sim 600 \text{ mg CGE kg}^{-1}$ green papaya), which had an anthocyanin concentration similar to that of blackberry juice ($A^0 = 663 \pm 20 \text{ mg CGE kg}^{-1}$ water).

In the second case ($m_{\text{sucrose}} = 1.5$ and $3.0 \text{ mol sucrose added per kilogram water}$), the chemical potential gradient of water drives water removal, inducing osmotic dehydration. Water flow occurs mainly in the first 5 min of immersion (**Figure III.4.3**). The difference in water content between solid product ($W^0 = 0.93 \pm 0.02 \text{ kg kg}^{-1}$ green papaya) and osmotic solution then tends to zero, until the system reaches a state of

equilibrium. During the latter period of immersion, solute gain continues to increase steadily because the gradient of solute concentration is still high (Shi et Le Maguer, 2002).

In both cases, for all three responses (*WL*, *SG*, and *AG*), the initial phase of accelerated mass transfer occurred in about the first 5 min of immersion. This represents a very short period of time, compared with values reported in literature (between 30 min and 3 h for fruits and vegetables) (Bohuon et Raoult-Wack, 2002; Shi et Le Maguer, 2002). The rapidity of transfer may be explained by the high surface-to-thickness ratio of the green papaya discs (3-cm diameter, 1.5 mm thickness), in addition to the increased permeability caused by pre-treatment blanching. From the results obtained in the kinetics study, an immersion time of 60 min was established, as this time is required to reach a state of equilibrium of mass transfer. This value was selected for later experimental design analysis.

9.3.2 Experimental design

Table III.4.1 presents the statistical design with coded and real values of independent variables (temperature and sucrose molality), as well as the results for the three dependent variables analyzed: water loss (*WL*), sugar gain (*SG*), and anthocyanin gain (*AG*) after 60 min. A regression analysis was performed to obtain a second-order model equation for the three responses as functions of processing temperature (X_1) and sucrose-added molality (X_2). **Table III.4.2** shows the estimated models with only the significant regression coefficients ($P < 0.05$). The regression parameters reveal the effect of each independent variable (X_1 and X_2) on the responses, *WL*, *SG*, or *AG*.

Table III.4.2. Second order polynomial models of water loss (*WL*), sugar gain (*SG*) and anthocyanin gain (*AG*) with significant regression coefficients ($P < 0.05$).

Dependent variable	Equation		R^2	P -value	P_{lof}
Water Loss (kg kg ⁻¹ GP)	$WL = 0.46 - 0.05 X_1 + 0.18 X_2 - 0.04 X_1^2 + 0.06 X_1 X_2$	(4.1)	0.91	0.002	0.16
Sugar Gain (kg kg ⁻¹ GP)	$SG = 0.28 + 0.06 X_2 - 0.05 X_2^2 + 0.04 X_1 X_2$	(4.2)	0.81	0.007	0.21
Anthocyanins Gain (mg kg ⁻¹ GP)	$AG = 413.5 + 64.7 X_1 - 164.3 X_2 - 65.8 X_1 X_2$	(4.3)	0.92	0.0004	0.70

X_1 : Coded values of temperature T with $X_1 = (T - 50)/14.1$;

X_2 : Coded values of sucrose added molality $m_{sucrose}$ with $X_2 = (m_{sucrose} - 1.5)/1.1$

The statistical significance of the models for *WL*, *SG*, and *AG* was evaluated with an analysis of variance (ANOVA), lack-of-fit test, and residuals. **Table III.4.2** shows that all models are significant ($P < 0.05$). The variation of the experimental values can therefore be largely explained by the proposed model at 91 % for *WL*, 81 % for *SG*, and 92 % for *AG*. Another approach for assessing the quality of model fit is to corroborate the random distribution of the points in the observed versus predicted plot for each response (**Figure III.4.4**), as no trend was observed between the results.

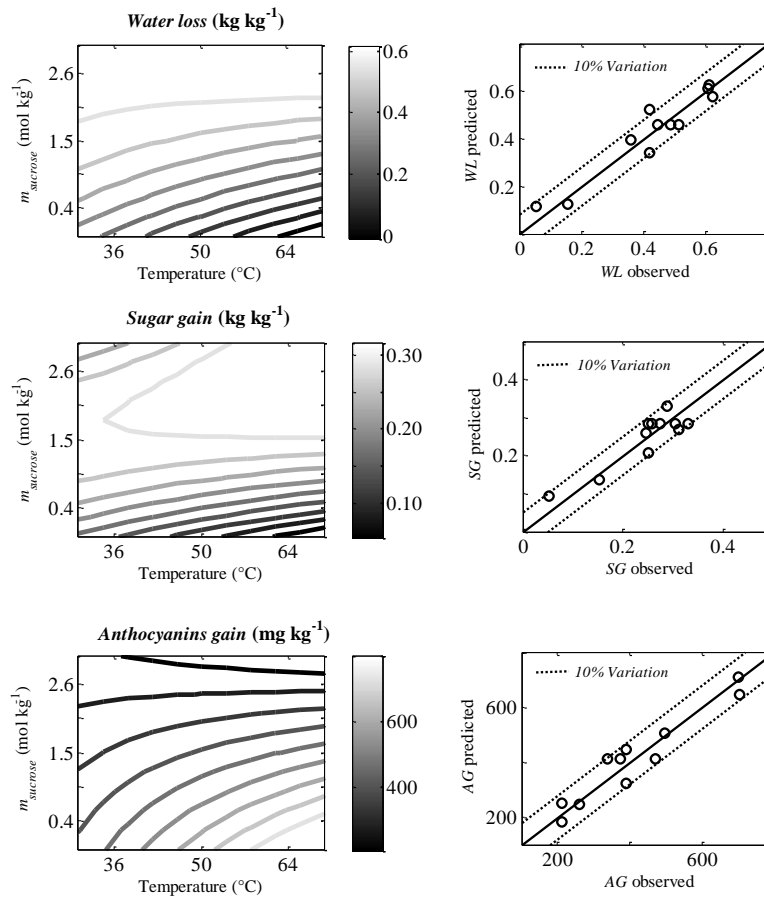


Figure III.4.4. Contour diagrams and observed versus predicted plot for water loss (*WL*), sugar gain (*SG*) and anthocyanin gain (*AG*) as a function of temperature (T : 30–70 °C) and sucrose molality (m_{sucrose} : 0.0–3.0 mol kg⁻¹) during osmotic dehydration and impregnation of green papaya with blackberry juice solution.

As the models were statistically significant ($P < 0.05$), they were used to plot the contour diagrams for water loss (*WL*), sugar gain (*SG*), and anthocyanin gain (*AG*) as functions of processing temperature and sucrose-added molality (**Figure III.4.4**).

The contour plots show the significant impact that variation in sucrose-added

molality has on the three responses. Increasing sucrose molality ($m_{sucrose}$) in the solution augmented WL and SG , but reduced AG . Even so, a maximum concentration can be reached, above which water loss cannot be improved through increased solution concentration (Lazarides *et al.*, 1999). This threshold concentration is reached at about $m_{sucrose} \sim 2 \text{ mol kg}^{-1}$ water (**Figure III.4.4**). These results suggest that differences of size between sucrose molecules ($MW: 342 \text{ g mol}^{-1}$) and those of anthocyanins (cyanidin-3-glucoside, $MW: 449 \text{ g mol}^{-1}$) may facilitate the incorporation of sucrose into the green papaya matrix instead of anthocyanins.

Temperature is supposed to have a substantial effect on the course of osmotic dehydration, as it increases the mass transfer flux, decreases the viscosity of the hypertonic solution, and enhances the diffusion coefficient of water (Lenart et Lewicki, 2006). However, under experimental design conditions, the effect of temperature was less important and depended on the sucrose added to the solution (**Figure III.4.4**). Sucrose molality ($m_{sucrose}$) is therefore the key factor to modify to achieve desired characteristics during the formulation of the intermediate moisture product.

9.3.3 Simulation of high-temperature treatment

Figure III.4.5 shows the results of the coupling analysis between osmotic dehydration and high-temperature treatment for the anthocyanin-rich product. The impact of two simulated high-temperature operations on anthocyanin contents ($A^{(t)}$) of the intermediate moisture product was quantified by numerical simulation, as described in section 2.8 and **Figure III.4.2**. Heat treatments (**Figure III.4.5a**) were (1) conventional and (2) high-temperature, short-time (HTST) sterilization treatments with the same F -value ($F_0 = 2.8 \text{ min}$), where no mass transfer from evaporation was considered. **Figure III.4.5b** shows the relationship between the intermediate moisture product's water activity and the resulting rate constant ($k_{120^\circ\text{C}}$) for anthocyanin thermal degradation. This relationship (Equation 7) was also reported for anthocyanins in a blackberry juice system heated to temperatures of up to 140°C (Jimenez *et al.*, 2011), which corresponds to the high-temperature treatment simulated in the present study.

Figure III.4.5c indicates that the residual anthocyanin concentration ($A^{(t)}/A^{(0)}$), after high-temperature treatment, decreased with increasing sucrose-added molalities ($m_{sucrose}$) in the osmotic treatment. This result corresponds to the reaction rate of anthocyanin degradation ($k_{120^\circ\text{C}}$) being higher at lower water activity (a_w) (**Figure III.4.5b**). Ratio $A^{(t)}/A^{(0)}$ was therefore related to sucrose concentration in the

impregnated sample (i.e., SG), because sucrose content determines water activity (a_w) in the intermediate moisture product.

Figure III.4.5d shows the anthocyanin content ($A^{(t)}$ at mg CGE kg^{-1} green papaya) in the sterilized impregnated product, where the anthocyanin-gain values ($AG = A^{(0)}$) were included in the calculation, as described in section 2.8.3. At this point, the effect of sucrose-added molalities (m_{sucrose}) on the resulting anthocyanin concentration ($A^{(t)}$) is even more pronounced, as the initial anthocyanin concentration ($AG = A^{(0)}$) decreases with increasing m_{sucrose} (**Figure III.4.4**). Thus, to obtain high anthocyanin content ($A^{(t)} > 400 \text{ mg CGE kg}^{-1}$ green papaya) in the sterilized impregnated product, low sucrose-added molalities ($m_{\text{sucrose}} < 1 \text{ mol kg}^{-1}$ water) must be formulated for HTST heat treatment, and without sucrose added to the blackberry juice for conventional sterilization ($m_{\text{sucrose}} = 0 \text{ mol kg}^{-1}$). Comparisons between high-temperature treatments show the advantage of using HTST heat treatments for anthocyanin-rich products to reduce the impact of heat on product quality during processing.

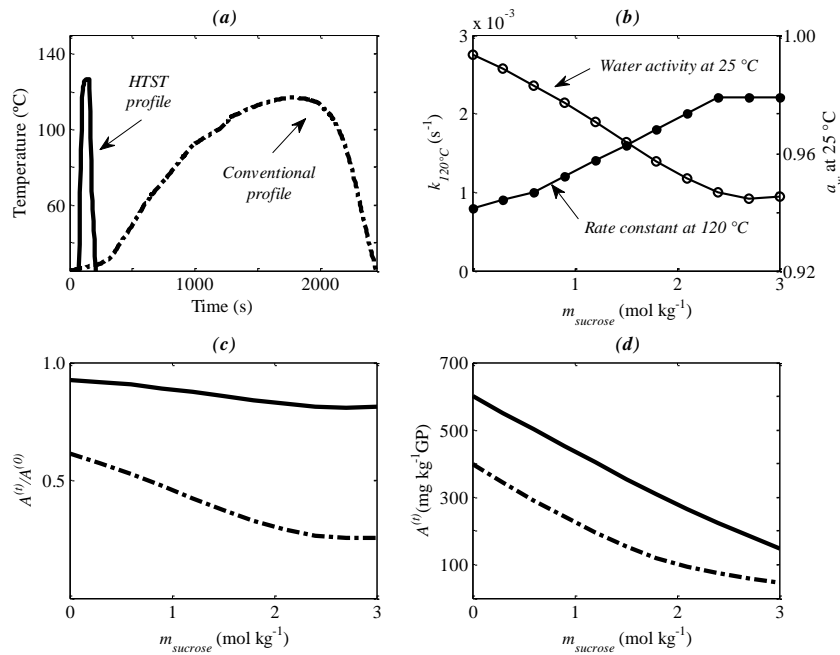


Figure III.4.5. Effect of two iso-lethal sterilization treatments on the anthocyanin content of an intermediate product (green papaya impregnated with blackberry juice) formulated with sucrose added molalities (m_{sucrose}) from 0.0 to 3.0 mol kg^{-1} at 50°C . (a) Temperature profiles of sterilization treatments ($F_0=2.8 \text{ min}$); (b) water activity (a_w) and reaction rate constant ($k_{120^\circ\text{C}}$) of the anthocyanin degradation for the intermediate moisture product, (c) residual anthocyanin concentration after heat treatment ($A^{(t)}/A^{(0)}$) and (d) anthocyanin content for each sterilized product ($A^{(t)}$).

9.4 Conclusions

In light of these observations, to achieve a high-quality food ingredient (i.e., an anthocyanin-rich product), coupling an osmotic process with high-temperature treatment would require low sucrose molalities ($m_{\text{sucrose}} < 1 \text{ mol kg}^{-1} \text{ water}$) and high processing temperatures ($T > 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$). These would enable osmotic dehydration in blackberry juice (as a soaking solution), combined with HTST sterilization treatments for product stabilization.

The methodology developed in this study may be used as a support tool for product formulation. Hence, in performing an integrated analysis of coupled unit operations, in this particular case, osmotic dehydration can be feasibly followed by a high-temperature treatment without mass transfer.

9.5 Acknowledgments

We are grateful to the EU for funding the PAVUC Project (contract No. FP6-0015279), and to the French Cultural and Cooperation Centre for Central America (CCCAC, its French acronym) and the University of Costa Rica for their financial support. We are also grateful to Paula Valverde for her technical assistance.

10 Publication #5 : Impact des transferts d'énergie et matière sur la dégradation des anthocyanes au cours de la friture

Un modèle en 2D, qui intègre les transferts d'énergie et de vapeur et une cinétique de réaction des anthocyanes, a été développé. La validation du modèle a été réalisée par comparaison des cinétiques expérimentales et simulées de teneur en eau ($W^{(t)}$), teneur en anthocyanes ($A^{(t)}$) et les montées en température à cœur et à surface ($T^{(t)}$) des chips de papaye verte imprégnés par DII. Une analyse de sensibilité du modèle a été réalisée afin d'évaluer l'effet de la variation des dimensions du produit, de la température de l'huile de friture et des paramètres cinétiques, sur les réponses prédites ($T^{(t)}$, $W^{(t)}$, $A^{(t)}$). Ensuite, des simulations ont été effectuées pour améliorer la compréhension de la cinétique de la dégradation des anthocyanes pendant la friture. Enfin, une analyse de couplage entre les deux opérations unitaires (déshydratation osmotique et la friture) a été réalisée pour les chips de papaye verte-jus de mûre pour identifier les différentes stratégies qui permettent de limiter la dégradation des anthocyanes au cours friture. L'association entre les résultats des simulations du modèle et les résultats expérimentaux suggèrent que un processus optimal serait celui d'un produit formulé à une molalité de saccharose ajouté de $m_{saccharose}=0,1 \text{ kg mol}^{-1}$, qui après une friture à 140°C , va produire des chips avec une teneur en huile relativement faible ($F^{(t)}=0,30 \text{ kg kg}^{-1}$ MSNH, matière sèche non huileuse) et une teneur en anthocyanes élevée ($A^{(t)}=2013 \text{ mg kg}^{-1}$ MSNH). Toutefois, de l'analyse de validation, il a été constaté que à faibles molalités de saccharose ajouté ($m_{saccharose}\sim 0 \text{ kg mol}^{-1}$), les simulations du modèle de la friture ont différé des résultats expérimentaux, les profils de température et la cinétique de dégradation des anthocyanes ont été sous-estimé à ces conditions. C'est pourquoi il est nécessaire d'inclure la prise d'huile dans le modèle de friture, puis confirmer les conditions optimales.

Impact of Heat and Mass Transfer on Anthocyanin Degradation during Deep-Fat Frying

Nadiarid Jiménez^a, Joseph Bassama^b, Fabrice Vaillant^c and Philippe Bohuon^{b,*}

En préparation pour soumission au Journal of Food Engineering

^a Escuela de Tecnología de Alimentos, Universidad de Costa Rica (UCR), Apartado Postal
11501–2060, San José, Costa Rica

^b Montpellier Supagro, UMR QualiSud, 1101 avenue Agropolis, CS 24501, 34093 Montpellier
Cedex 5, France

^c Centre de coopération internationale en recherche Agronomique pour le développement
(CIRAD), UMR QualiSud, TA B-95/15, 73 rue Jean François Breton, 34398 Montpellier
Cedex 5, France

*Corresponding author.

Montpellier SupAgro, UMR QualiSud, 1101 avenue Agropolis, CS 24501, 34093 Montpellier
Cedex 5, France

Tel.: +33 467615726; fax: +33 467615728; e-mail: philippe.bohuon@cirad.fr.

Abstract

2D model including heat and vapour transfer and anthocyanin degradation kinetic was developed. The model was validated against experimental data: temperature profiles at two positions inside the product (core and surface) ($T^{(t)}$), as well as water content ($W^{(t)}$) and anthocyanin content ($A^{(t)}$) kinetics for the frying operation of green papaya-blackberry juice chips formulated by osmotic dehydration. A sensitivity analysis of the model was performed to assess the effect of the variation of product dimension, frying temperature and kinetic parameters, on the predicted responses ($T^{(t)}$, $W^{(t)}$, $A^{(t)}$). Then, simulations were performed to improve the understanding of the anthocyanin degradation kinetics during frying. Finally, a coupling analysis between the two unit operations (osmotic dehydration and frying) was conducted for the green papaya-blackberry juice chips to identify different strategies that allow limiting the anthocyanin degradation during deep-fat frying. The association of the model simulations with experimental results, suggest that an optimal process would be for a product formulated with a molality of sucrose added of $m_{sucrose}=0.1 \text{ kg mol}^{-1}$, which after a frying process at 140°C , will produce chips with relatively low oil content ($F^{(t)}=0.30 \text{ kg kg}^{-1}$ NFDB, non-fat dry basis) and high anthocyanin content ($A^{(t)}=2013 \text{ mg kg}^{-1}$ NFDB). However, from the validation analysis it was found that at low molalities of sucrose added ($m_{sucrose}\sim 0 \text{ kg mol}^{-1}$), the simulations of the frying model differed from the experimental results, both temperature profiles and anthocyanin degradation kinetics were underestimated under these conditions. Therefore it is necessary to include the oil uptake in the frying model, and then confirm the optimum conditions.

Keywords: Heat and mass transfer; Modeling; Deep-fat frying; Osmotic dehydration; Anthocyanin degradation; Blackberry juice.

10.1 Introduction

Anthocyanins are water-soluble, natural, red pigments that offer alternatives to synthetic dyes (Cisse *et al.*, 2009). These compounds are also of interest due to their potential health benefits (Giusti et Jing, 2007) and antioxidant activity which is high if compared to other fruits (Fan-Chiang et Wrolstad, 2005). The incorporation of anthocyanins into a pecto-cellulosic (for instance green papaya) matrix can be achieved through osmotic dehydration, in order to obtain an anthocyanin-rich product with intermediate moisture. However, these intermediate moisture products often require additional treatments either to reduce further water activity or to destroy microorganisms and increase shelf-life. Hence, osmotic dehydration is often coupled with a thermal treatment such as pasteurization, sterilization, air-drying, baking and deep-fat frying, among others (Ikoko et Kuri, 2007; Lenart et Lewicki, 2006).

Most processes at temperatures of more than 100 °C are inevitably coupled with mass transfer phenomena, as water present in food evaporates during heat treatment. Such water loss consequently leads to changes in the product's water content and a_w . The magnitude and duration of the heat treatment has a strong negative influence on the stability of most bioactive molecules of interest for healthy food product. This is the case for anthocyanins that in most cases can be degraded considerably when food are processed at high temperatures (Patras *et al.*, 2010). Recently, it was reported that high temperature heat treatments (100 to 140 °C) combined with decreasing water activity during process, enhance considerably anthocyanin degradation in blackberry juice (*Rubus adenotrichus*) (Jimenez *et al.*, 2011)

Deep-fat frying is defined as the process of cooking foods by soaking them into edible fat or oil at a temperature above the boiling point of water, usually 120–180 °C (Farkas *et al.*, 1996a). Frying is often chosen because of its ability to create unique flavors and texture in processed foods. It is also a very fast method of food processing among conventional heat transfer methods. Proper understanding of the mechanisms of deep-fat frying is important because it forms the basis for the development of predictive models, saving time and costs of experimentation.

Several authors have proposed numerical models to describe the heat and mass transport phenomena during deep-fat frying operation (Costa *et al.*, 1999; Farkas *et al.*, 1996b; Grenier *et al.*, 2010; Moreira *et al.*, 1997; Ni et Datta, 1999; Vitrac *et al.*, 2000; Yamsaengsung et Moreira, 2002). However, there is yet not much work published on the development of frying models coupled with reaction kinetic models. Most of them

are focused on the study of the acrylamide formation and elimination during frying (Achir *et al.*, 2008; Bassama *et al.*, 2011; Carrieri *et al.*, 2009; Corradini et Peleg, 2006; Halder *et al.*, 2007), and others on the ascorbic acid degradation in plantain-based products (Rojas-Gonzalez, 2007) and protein denaturation in chicken breast coated with batter (Tangduangdee *et al.*, 2003).

In light of these considerations, the present study aims to assess the impact of the frying operation on the anthocyanin degradation in green papaya-blackberry juice chips during coupled treatment of osmotic dehydration and deep-fat frying. Firstly, will be considered the development of a frying model that describes the coupled transfer (heat and mass) and anthocyanin degradation kinetic; and secondly the use of numerical simulations to identify strategies to limit anthocyanin degradation during deep-fat frying.

10.2 Materials and methods

10.2.1 Materials

A native variety of green papaya was harvested at early maturity (white pulp and seeds) in the Puntarenas Region of Costa Rica. Fully ripe, tropical highland blackberries were also harvested, in the Cartago Region, Costa Rica (1500 m.a.s.l), and frozen at $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. The frozen blackberries were then thawed at $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ over 24 h and pressed with a discontinuous hydraulic press (OTC 25-ton H-frame Hydraulic Shop Press, Series Y125, Owatonna, MN, USA) to obtain a low turbidity juice at 80 g kg^{-1} TSS. It was kept frozen at $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$. Initial anthocyanin content for the juice was at $A^{(0)} = 625 \pm 18\text{ mg kg}^{-1}$ juice, expressed as cyanidin-3-glucoside equivalents (CGE); and initial water content was $W^{(0)} = 0.92 \pm 0.01\text{ kg kg}^{-1}$ juice. Sucrose, the osmotic agent, was purchased in a local supermarket as granulated cane sugar, refined to food-grade, commercial quality. The following chemicals were also used: acetone and HPLC-grade acetonitrile, obtained from JT Baker, Inc. (Phillipsburg, NJ, USA), and 96% formic acid from Sigma–Aldrich (St. Louis, MO, USA).

10.2.2 Sample preparation and deep-fat frying

Chips were prepared from green papaya discs impregnated with blackberry juice by osmotic dehydration at three different sucrose molalities ($m_{\text{sucrose}}=0, 1.5$ and 3.0 mol kg^{-1}) for 30 min at $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. The intermediate-moisture product was prepared according to the procedure described by (Jiménez *et al.*, 2011a). Then, the impregnated discs were deep-fried in a bath of palm olein (Croydon Fryer, RJ, Brazil). This equipment has an electrical resistance immersed 3 cm above the bottom of the tank in order to heat the oil. The oil bath was not agitated and temperature was controlled by a digital PID controller. An oil-to-sample ratio of 40:1 (w/w) was used to prevent the temperature drop at the beginning of the unit operation. Thirty-five discs were uniformly distributed in a metal basket with a grid on top to keep them submerged at the same depth during frying. The basket was introduced into the oil bath at $140 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ for varying times of immersion. After treatment, the discs were drained and the oil excess on the surface was removed with paper towels.

10.2.2.1 Temperature measurement inside the product

Core and surface temperature of chips was recorded using 0.25 mm thick K-type micro-thermocouples (Reference 406-477, TC Direct, Dardilly, France). The thermocouple was connected to a central data acquisition (Prova® 800, Prova Instruments Inc., Zhejiang, China) and temperature was recorded at 1 Hz.

10.2.3 Analytical methods

10.2.3.1 Extraction of oil and anthocyanins

A cold oil extraction was performed to avoid anthocyanin degradation. 6 g of previously homogenized chips were mixed with 150 mL petroleum ether (40-60°) to extract liposoluble compounds by stirring for 2 min at room temperature using a vortex mixer at 2000 rpm (Vortex-ZX 3, Velp Scientifica, Italy). The sample was centrifuged at 5660×g for 10 min (IEC Multi-RF, model 120, Thermo IEC, USA), then phases were separated. The extraction procedure was repeated three times by adding 50 mL of petroleum ether on the solid residues, and separating the soluble compounds. The petroleum ether was evaporated using a rotary evaporator (011 rotor and 461 water bath; BÜCHI Labortechnik, Flawil, Switzerland) at 40 °C for 15 min. Traces of ether were removed by heating in an oven at 70 °C under reduced pressure for 12 h. The flask was cooled for 1 h in a desiccator at room temperature, and weighed with an accuracy of 1 mg. The residual solvent in the solid phase was removed and the defatted sample was placed in a container protected from light prior to anthocyanins extraction. The anthocyanins were extracted from the fat-free sample (8 g) according to the procedure described previously (Jiménez *et al.*, 2011a).

10.2.3.2 Total monomeric anthocyanin content

Total monomeric anthocyanin content ($A^{(t)}$) was determined by the pH differential method (Lee *et al.*, 2005), which had been previously validated by comparing selected results with the HPLC method (Jimenez *et al.*, 2010). Sample absorbance was measured at pH 1.0 and 4.5 at wavelengths of maximum absorbance (510 nm) and at 700 nm to correct for haze. Measurements were performed with a microplate spectrofluorimeter (Infinite® 200, Tecan France S.A.S., Lyon, France), using 96-well polypropylene plates. Total monomeric anthocyanins were expressed as cyanidin 3-glucoside equivalents (CGE), the most prevalent anthocyanins which

represent 95 % (w/w) of this family compound in *R. adenotrichus*, (Mertz *et al.*, 2007):

$$A^{(t)} (mg \cdot L^{-1}) = \frac{A \times MW \times DF}{\varepsilon \times l} \times 10^3 \quad (70)$$

where,

A or sample absorbance = $(A_{510nm} - A_{700nm})_{pH_{1.0}} - (A_{510nm} - A_{700nm})_{pH_{4.5}}$

MW or molecular weight = 449.2 g mol^{-1} for cyanidin 3-glucoside

DF or dilution factor = 10 to 50

ε or molar extinction coefficient = $26,900 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

l or path length = 0.52 cm (calculated for specific well geometry with 200 μL of solution)

10^3 = conversion factor from g to mg

10.2.4 Kinetics of deep-fat frying

Kinetics of frying at 140 °C were performed on green papaya discs impregnated by osmotic dehydration with three different solutions of blackberry juice and sucrose ($m_{sucrose}=0, 1.5$ and 3.0 mol kg^{-1}) under the conditions shown in **Table III.5.1**. The kinetics of water ($W^{(t)}$), oil ($F^{(t)}$) and anthocyanin content ($A^{(t)}$) were obtained experimentally to assess the frying time required to reach the same dehydration stage ($W=0.07 \pm 0.01 \text{ kg kg}^{-1}$ NFDB).

Table III.5.1. Test conditions of the frying kinetics of green papaya-blackberry juice chips impregnated by osmotic dehydration.

Test	Osmotic dehydration at 50 °C	Deep-fat frying at 140 °C
	$m_{sucrose}$ (mol kg ⁻¹)	Time (s)
A0	0,0	0
A1	0,0	60
A2	0,0	120
A3	0,0	240
B0	1,5	0
B1	1,5	30
B2	1,5	90
B3	1,5	150
C0	3,0	0
C1	3,0	40
C2	3,0	80
C3	3,0	120

A0, B0 and C0 are the green papaya discs impregnated with three different molalities of added sucrose ($m_{sucrose}=0,0 ; 1,5$ et $3,0 \text{ mol kg}^{-1}$, respectively) before frying.

10.2.5 Modeling of frying coupled with anthocyanin degradation kinetics

A 2D model that combines heat and vapor transfer with anthocyanin degradation kinetics has been developed to predict anthocyanin content in green papaya discs impregnated with blackberry juice and subject to deep-fat frying.

10.2.5.1 Model formulation

The real dimensions of the green papaya discs impregnated by osmotic dehydration were used to create a two-dimensional cylindrical geometry in the directions (r, y) (**Figure III.5.1**) in COMSOL MultiphysicsTM software (COMSOL Inc., Stockholm, Sweden) according to (Bassama, 2011). The simulations were performed by considering the symmetry plane parallel to the r - y directions.

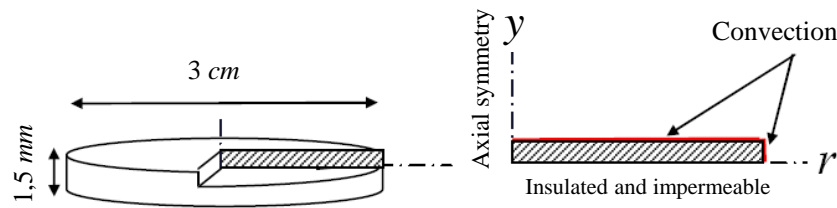


Figure III.5.1. Schematic view of the computational domain and boundary conditions

10.2.5.2 Major assumptions

Figure III.5.2 shows a schematic of the problem description (a 2D axial-symmetric domain). The flux of external heat convection is assumed on the top and right sides (open boundary). The vapor flux of the model is represented by Darcy's law and an adjusted pseudo-permeability. The bottom and axial sides (closed boundary symmetry plane) are insulated and the heat and vapor fluxes are nil.

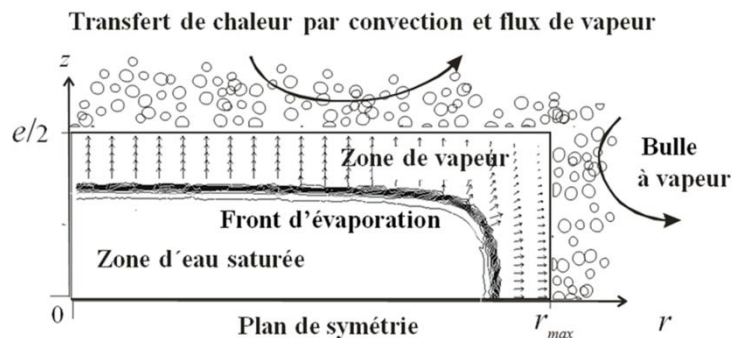


Figure III.5.2. Diagram of the physical model of deep-fat frying (Bassama, 2011)

Five other major assumptions are considered in this work: (1) the solid, liquid, and gas phases are continuous; (2) geometry does not change; (3) local thermal equilibrium exists between the phases; (4) air is not considered; (5) oil penetration is ignored because it takes place essentially at the end of fry-drying process and intensifies as the vapor flux decreases (Moreira et al., 1997). The detailed description of the frying model used in this study was presented by (Bassama, 2011) for plantain slices frying (30 mm diameter and 10 mm thick). Simulations were performed considering the parameters in **Table II.5.2** for the green papaya discs impregnated with blackberry juice at three different sucrose molalities ($m_{sucrose}=0, 1.5$ and 3.0 mol kg^{-1}) subject to deep-fat frying.

Table. III.5.2. Input parameters used in simulations

Input parameter		Value	Reference
Specific heat of water, c_{p_ℓ} ($\text{J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$)		4178	(Wagner et Pruss, 2002)
Specific heat of vapor, c_{p_v} ($\text{J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$)		1960	
Specific heat of dry matter, c_{p_s} ($\text{J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$)		1361	(Ni et Datta, 1999)
Intrinsic permeability, K_v (m^2)		1×10^{-13}	Adjusted
Water molar mass, M_v (kg mol^{-1})		0,018	
Universal gas constant, R ($\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)		8,314	
Initial volume fraction of gas, ε_v^0	DII-0,0	0,162	Estimated
	DII-1,5	0,285	Estimated
	DII-3,0	0,462	Estimated
Initial volume fraction of solid matter, ε_s	DII-0,0	0,065	Estimated
	DII-1,5	0,191	Estimated
	DII-3,0	0,200	Estimated
Heat convection coefficient, h_{conv} ($\text{W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$)		2000	
Initial anthocyanin content, $A^{(0)}$ (mg kg^{-1} NFDB)	DII-0,0	3365	Section 10.2.2
	DII-1,5	639	Section 10.2.2
	DII-3,0	321	Section 10.2.2
Oil temperature, T^∞ ($^\circ\text{C}$)		140	
Transition interval (Heaviside function), ΔT (K)		1	
Viscosity of vapor, μ_v ($\text{kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$)		$1,25 \times 10^{-5}$	(Perré, 1995)
Intrinsic density of the solid matter ρ_s^* (kg m^{-3})		1600	(Farkas et al., 1996a)
Intrinsic density of water ρ_ℓ^* (kg m^{-3})		1000	

10.2.5.3 Kinetic model for anthocyanin degradation

Anthocyanin content ($A^{(t)}$) decreased during heat treatment and was described in terms of irreversible first-order kinetics:

$$\frac{\partial A}{\partial t} = -k_A A^{(r,z,t)} \quad (71)$$

The rate constant k_A (s^{-1}) was assumed to vary with the system's absolute temperature T (K), according to the Arrhenius equation, as follows:

$$k_A = k_{ref} \exp \left[\frac{-E_a}{R} \left(\frac{1}{T^{(r,z,t)}} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right] \quad (72)$$

where, k_{ref} is the rate constant at the reference temperature (s^{-1}), E_a is the apparent activation energy (94 ± 8 J mol $^{-1}$), R is the gas constant (8.314 J mol $^{-1}$ K $^{-1}$) and T_{ref} is the reference temperature (120 °C). k_{ref} is related to water activity (at 25 °C) of the product by a nonlinear regression (73) which was estimated using a curve-fitting software (TableCurve ® 2D, Jandel Scientific, CA) for high temperatures ($T^\infty=100-140$ °C) and different water activities (a_w 0.34 to 0.99) according to Jiménez *et al.* (2011b).

$$k_{ref} = \frac{0.003 - 0.002a_w}{1 - 1.692a_w + 0.760a_w^2} \quad (73)$$

Water activity values (a_w) were calculated from a non-linear regression of the sorption isotherm (equation (74)) obtained in a previous study (Jimenez *et al.*, 2011).

$$a_w = \frac{1,063}{1 + (W/0,112)^{-1,223}} \quad (74)$$

where W is the water content expressed as non-fat dry matter.

10.2.5.4 Numerical solution

The system consists of three independent state variables: temperature $T^{(r,z,t)}$, pressure $p^{(r,z,t)}$ and anthocyanin content $A^{(r,z,t)}$. The system was solved using the finite element method (FEM) based commercial code COMSOL MultiphysicsTM (COMSOL Inc., Stockholm, Sweden). The geometry and mesh were created in COMSOL. The finite element mesh consisted of triangle with 3 nodes per element. The total numbers of elements used were 122. Lagrange polynomials (2 order function) are the interpolation function. The linearized problem is solved at each time step by the UMFPACK method (*unsymmetric multifrontal method and direct sparse LU factorization*).

10.3 Results and discussion

10.3.1 Preliminary considerations

Figure III.5.3 presents a diagram of the process to obtain green papaya chips impregnated by osmotic dehydration, where the close relationship between the two unit operations is observed, since obtaining quality chips (at low water content and high anthocyanin content) depends on the characteristics of the product at the end of the osmotic dehydration ($W^{(0)}$, $a_w^{(0)}$ and $A^{(0)}$).

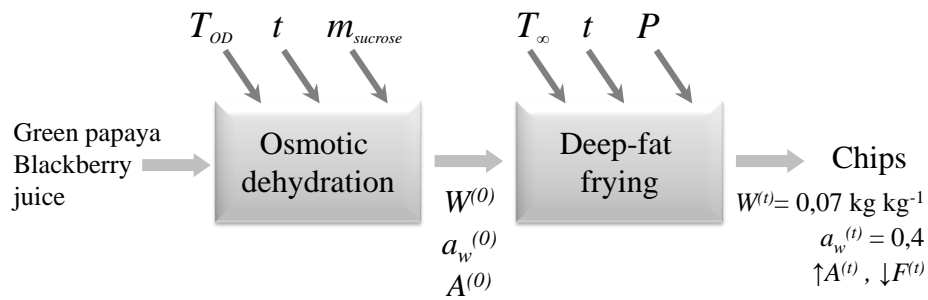


Figure III.5.3. Diagram for the green papaya-blackberry juice chips obtained by osmotic dehydration and deep-fat frying; operating variables and product characteristics at the end of each unit operation.

Deep-fat frying has among its many objective to dehydrate food to preserve it, hence a specific reduction of water activity is often an indicator of the unit operation end (Vitrac *et al.*, 2000). For the green papaya-blackberry juice chips obtained by osmotic dehydration at different sucrose added molalities ($m_{sucrose}=0-3 \text{ mol kg}^{-1}$), the end of the frying operation was determined by the time required to reach a water content of $W^{(t)}=0.07 \text{ kg kg}^{-1}$ NFDB, which is equivalent to a final water activity of $a_w^{(t)}=0.4$ at 25 °C. The 2D model, which combines heat and vapor transfer with anthocyanin degradation kinetics, was used to predict the evolution of temperature ($T^{(t)}$), water content ($W^{(t)}$) and anthocyanin content ($A^{(t)}$) of chips during the frying operation. However, before considering it as a tool for decision support, a validation and sensitivity analysis of the model were performed to verify its ability to simulate the process. Subsequently, the model has been used to analyze the coupling between the two unit operations in order to determine suitable operating conditions to minimize anthocyanin degradation during the preparation of the green papaya-blackberry juice chips.

10.3.2 Model validation

The model validation was performed by comparing the kinetics of water content ($W^{(t)}$), anthocyanin content ($A^{(t)}$) and temperature profiles at the core and at the surface ($T^{(t)}$) of products obtained from simulations, and those from experimental frying kinetics at 140 °C on green papaya discs formulated by osmotic dehydration with three different solutions of blackberry juice with added sucrose ($m_{\text{sucrose}}=0, 1.5$ and 3.0 mol kg^{-1}).

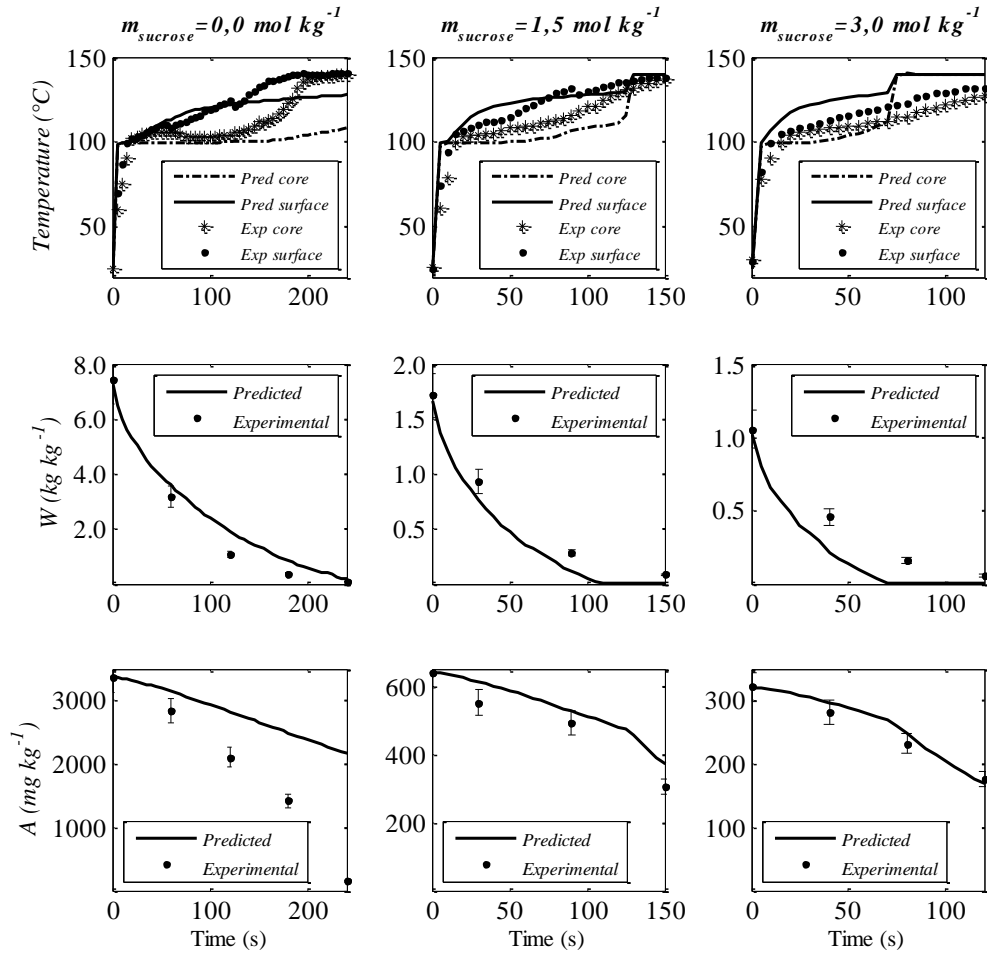


Figure III.5.4. Comparison of temperature profiles ($T^{(t)}$) and kinetics of water content ($W^{(t)}$) and anthocyanin content ($A^{(t)}$), experimental and predicted for green papaya chips formulated by osmotic dehydration at three concentrations of added sucrose ($m_{\text{sucrose}}=0$; 1.5 and 3.0 mol kg^{-1}) fried at 140 °C.

Figure III.5.4 presents this comparison. Firstly, experimental and predicted temperature profiles at two positions inside the chips (core and surface) were compared during frying at 140 °C. It was observed that the general trend of simulated and experimental profiles are quite similar, except for the sample formulated at $m_{\text{sucrose}}=0 \text{ mol kg}^{-1}$. These temperature profiles at the core can be separated into three

stages (Vitrac *et al.*, 2000). The first stage corresponds to the temperature rise in the product before boiling, which was almost instantaneous for the three samples ($t < 10$ s); however, this predicted temperature rise was more rapidly than the experimental profile. The second stage presents the stabilization at the saturation temperature (T_{sat}), which was modified by the presence of solutes (sucrose) in the samples formulated at $m_{sucrose}=1.5$ and 3.0 mol kg^{-1} , causing an increase in T_{sat} . The third stage corresponds to a gradual temperature rise of the hygroscopic zone with time, where the greatest differences were observed between the experimental and predicted profiles due to the cumulative effect of the previous stages. These differences could also be due to the difficulty of accurately locate and hold the thermocouple in the center and surface of the chips (1.5 mm thick) during the frying operation.

The average water content ($\bar{W}^{(t)}$) was calculated by numerical integration of the moisture profile at each time step. The average content ($\bar{W}^{(t)}$) was then compared with the experimental data. The water content decreased considerably at the beginning of the process, for the first two stages in which the free water was evaporated on the surface and inside the product following a vaporization front (Achir *et al.*, 2008). Then, the drying rate decreased as the product reached the oil temperature (T^{∞}). In general, the data was predicted in good agreement with the experimental values.

Finally, **Figure III.5.4** presents the kinetics of average anthocyanin content ($\bar{A}^{(t)}$) as function of frying time, for all three products ($m_{sucrose}=0$; 1.5 and 3.0 mol kg^{-1}). The reduction in anthocyanin content was well represented by a first-order kinetic model developed previously (Jiménez *et al.*, 2011b), which was coupled to a heat and vapor transfer model. Only the $m_{sucrose}=0 \text{ mol kg}^{-1}$ sample, showed significant differences with the experimental data, in fact the predicted temperature profile for this sample was systematically below the experimental one; as a result the predicted anthocyanin degradation was underestimated.

These differences may be explained by the oil incorporation in the food matrix during frying, a transfer process that was not considered in the frying model. In fact 20 % of the total oil adsorbed by the product penetrates during frying (Moreira *et al.*, 1997). This oil uptake may be involved during the temperature rise of the product, allowing a high temperature gradient between the humid and hygroscopic zones. **Figure III.5.5** shows the experimental relationship between oil content (F) and water loss ($W^{(0)}-W^{(t)}$) for green papaya-blackberry juice chips during frying operation at

140 °C.

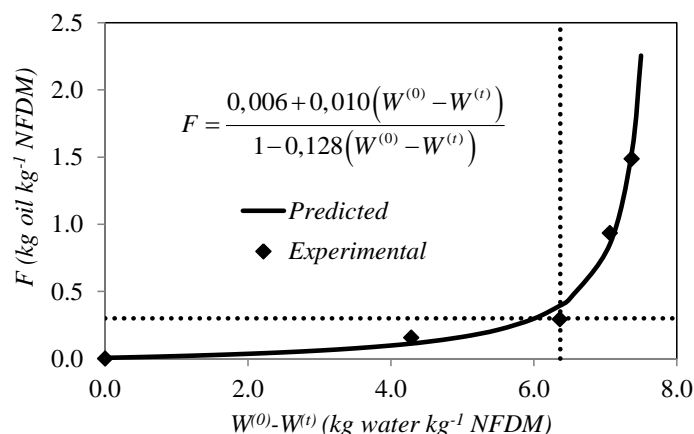


Figure III.5.5. Oil content ($F^{(t)}$) as a function of water loss ($W^{(0)} - W^{(t)}$) during frying at 140 °C for green papaya-blackberry juice chips

These results confirm the previous explanation, where the $m_{\text{sucrose}} = 0 \text{ mol kg}^{-1}$ sample ($W^{(0)} - W^{(t)} = 7.4 \text{ kg kg}^{-1} \text{NFDB}$) presents the greatest oil uptake ($F^{(t)} = 1.5 \text{ kg kg}^{-1} \text{NFDB}$) during frying and, therefore, is the one that differs from the model assumption (oil uptake has been ignored). The other two samples ($m_{\text{sucrose}} = 1.5$ and 3.0 mol kg^{-1}) were not affected, as the maximum oil content were $F^{(t)} = 0.06$ and $0.03 \text{ kg kg}^{-1} \text{NFDB}$, respectively.

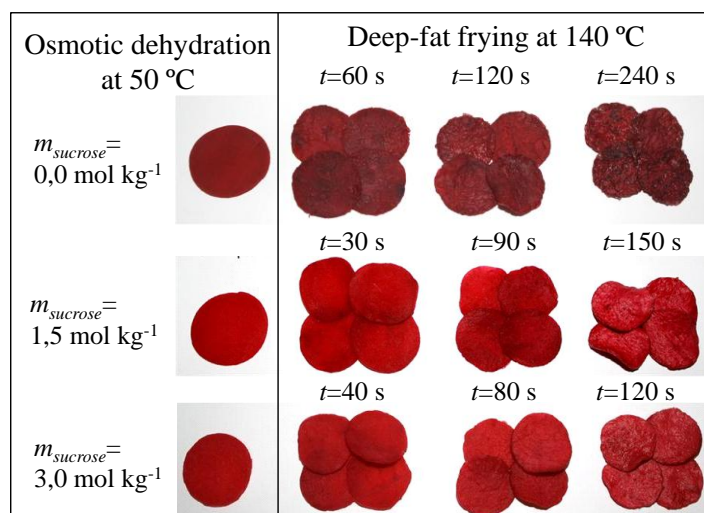


Figure III.5.6. Experimental frying kinetic at 140 °C for green papaya-blackberry juice chips formulated by osmotic dehydration with three concentrations of added sucrose ($m_{\text{sucrose}} = 0, 1.5$ and 3.0 mol kg^{-1})

Moreover, the chips obtained with green papaya formulated without sucrose

($m_{sucrose}=0 \text{ mol kg}^{-1}$) were burned after 240 s in the oil bath (**Figure III.5.6**). This result shows the need of a pre-dehydration of the formulated green papaya before frying operation, in order to reach low water activity ($a_w = 0.4$) during frying, without burning the chips. However, the validation for the other two products ($m_{sucrose}=1.5$ and 3.0 mol kg^{-1}) seems to confirm the hypothesis that the behavior of anthocyanins in green papaya formulated by osmotic dehydration is very similar to a model system (blackberry juice–Fontainebleau sand) (Jiménez *et al.*, 2011b), which suggests no significant effect of the pecto-cellulosic matrix (green papaya). Finally, the model at $m_{sucrose}=1.5 \text{ mol kg}^{-1}$ was chosen to perform the sensitivity analysis of the model.

10.3.3 Sensitivity analysis of the model

10.3.3.1 Dimensions of fried products

The sensitivity analysis of the model to variations in size of fried products was performed by varying the thickness of the geometry (half-thickness of chips) of $\pm 20 \%$. **Figure III.5.7** presents the comparison of the kinetics of water content ($W^{(t)}$), anthocyanin content ($A^{(t)}$) and temperature profiles at the core and surface ($T^{(t)}$) of the chips, obtained from simulations for each dimension ($z_{original}=7.5 \times 10^{-4} \text{ m}$, $z_{-20\%}=6.0 \times 10^{-4} \text{ m}$ and $z_{+20\%}=9.0 \times 10^{-4} \text{ m}$). The product zone where temperature was higher than T_{sat} and liquid water content was negligible, was considered the “surface” (Farkas *et al.*, 1996b).

Firstly, temperature profiles show the significant effect of dimension changes on heat transfer. In standard chips (1.5 mm thick, $z_{original}=7.5 \times 10^{-4} \text{ m}$) the core was maintained at saturation phase up to 110 s, whereas the product of reduced thickness ($z_{-20\%}=6.0 \times 10^{-4} \text{ m}$), reached the hygroscopic phase after 60 s, and the thicker product ($z_{+20\%}=9.0 \times 10^{-4} \text{ m}$) was remained at saturation temperature throughout the treatment. Evidently, the above has an effect on the water content profile; for example, the standard chips presented a frying time of 105 s (time to reach an average moisture content of $W^{(t)}=0.07 \text{ kg kg}^{-1} \text{ NFDB}$), whereas a frying time of 60 s and 140 s were obtained when the dimensions were changed of -20% and $+20 \%$, respectively. This means that a reduction or an increase of 20% of chips thickness respectively decreases or increases the frying time by 40 %.. For cassava chips, a reduction of 50 % of the initial thickness (1.5 mm) reduced the frying time by half (Vitrac *et al.*, 2002).

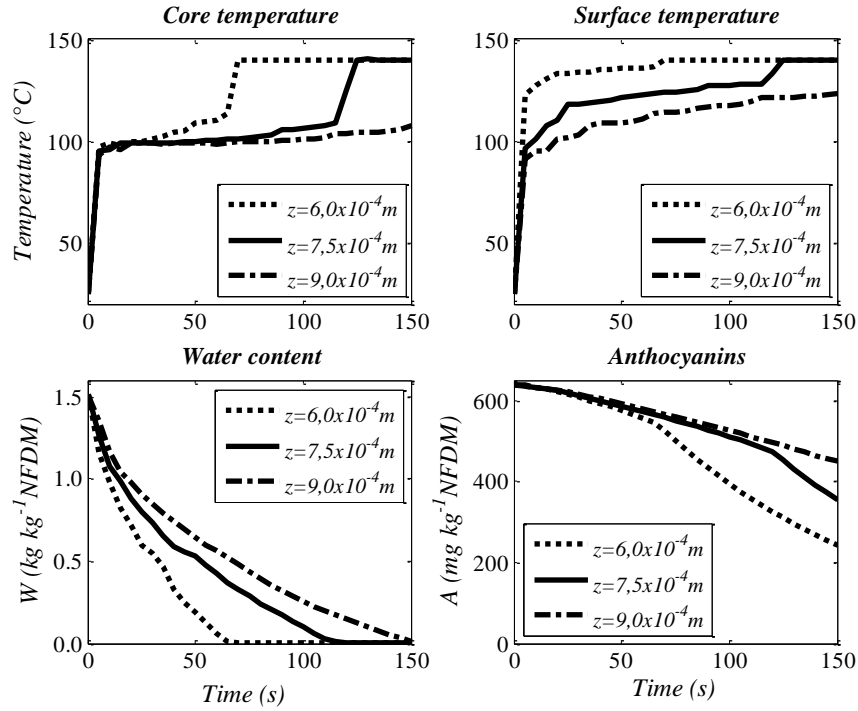


Figure III.5.7. Influence of thickness variation in green papaya-blackberry chips ($z \pm 20\%$) on the temperature profiles (core and surface) and kinetics of water content ($W^{(t)}$) and anthocyanin content ($A^{(t)}$) for chips fried at 140 °C.

Finally, when analyzing the effect of thickness variation on anthocyanins kinetics, it was observed that the average anthocyanin content, after the times indicated above (end of frying), were $A^{(t)} = 557$, 502 and 465 mg kg^{-1} NFDB for samples with $z_{-20\%} = 6.0 \times 10^{-4} \text{ m}$, $z_{\text{original}} = 7.5 \times 10^{-4} \text{ m}$ et $z_{+20\%} = 9.0 \times 10^{-4} \text{ m}$, respectively. This means that reducing the chips thickness by 20% decreases processing time and keeps 87 % of the initial anthocyanin content ($A^{(0)} = 639 \text{ mg kg}^{-1} \text{ DB}$). In conclusion, it was found that the frying model is very sensitive to thickness variations in chips, and should be taken into account as a preponderant factor when optimizing the process.

10.3.3.2 Frying temperature

Simulations at two frying temperatures (T^∞ : 120 and 140 °C) were conducted to assess the model sensitivity to changes in this operating parameter on the kinetics of temperature ($T^{(t)}$) water content ($W^{(t)}$) and anthocyanin content ($A^{(t)}$) chips. The oil temperature (T^∞) is a very important operating variable of the frying operation, because the temperature difference ($T^\infty - T^{(t)}$) is the driving force for heat transfer. **Figure III.5.8** shows that a 20 °C difference in oil temperature resulted in a considerable difference in

temperature profiles of the product at the core and surface. The intensification of heat transfer in the product treated at 140 °C compared to 120 °C, caused a reduction of frying time of 40 % for the same final moisture content.

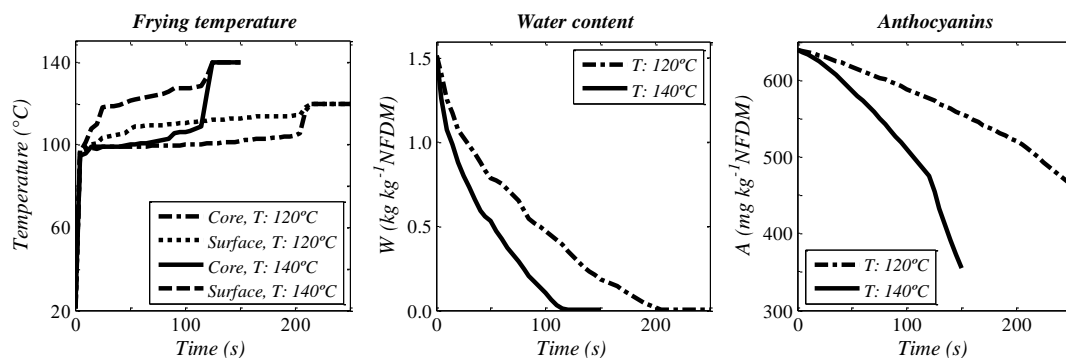


Figure III.5.8. Impact of frying temperature (120 and 140 °C) on temperature profiles (core and surface) and kinetics of water content ($W^{(t)}$) and anthocyanin content ($A^{(t)}$) for green papaya-blackberry chips impregnated at $m_{sucrose}=1.5 \text{ mol kg}^{-1}$.

This intensification of heat and vapor transfer had a negative effect on the anthocyanins kinetics, as for $T^\infty=140 \text{ °C}$ the anthocyanin content was $A^{(t)}=502 \text{ mg kg}^{-1}$ ($t=105 \text{ s}$) while at $T^\infty=120 \text{ °C}$ the anthocyanins final content was $A^{(t)}=531 \text{ mg kg}^{-1}$ ($t=185 \text{ s}$). Although this difference of 4.6 % was below the coefficient of variation for the anthocyanin determination ($CV_{anthocyanins}=5 \%$).

For products very sensitive to temperature (e.g. $E_a > 60 \text{ kJ mol}^{-1}$), the application of reduced temperatures protects the product from degradation, but at the same time lowers the drying rate during frying. Indeed, the diminution of oil temperature reduces the driving force and consequently increases the frying time (Achir *et al.*, 2008). As expected, the frying model was sensitive to oil temperature variations, but the increase in this parameter is limited by the thermal sensitivity of anthocyanins.

10.3.3.3 Kinetic parameters of thermal degradation

The sensitivity analysis of the model to changes in kinetic parameters (E_a and k_{ref}) was performed by varying the parameters in its confidence intervals ($E_a \pm 8 \%$ and $k_{ref} \pm 5 \%$). **Figure III.5.9** presents the anthocyanins kinetic for a simulated frying process at 140 °C with chips formulated at $m_{saccharose}=1.5 \text{ mol kg}^{-1}$. The anthocyanin degradation is due to a 1st order reaction characterized by an activation energy of $E_a = 94 \pm 7 \text{ kJ mol}^{-1}$ and a reaction rate constant at reference temperature $k_{ref} (\text{s}^{-1})$ which varies depending on the water activity (a_w) of the product at 25 °C (Jiménez *et al.*,

2011b).

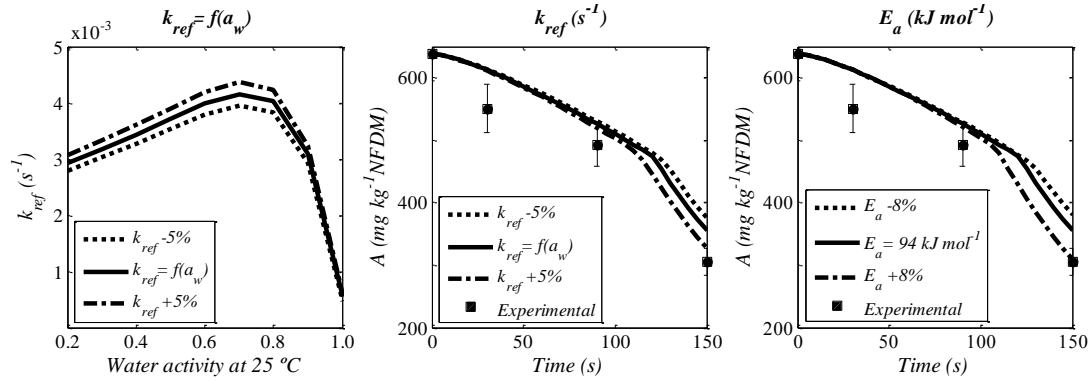


Figure III.5.9. Impact of kinetic parameters (E_a and k_{ref}) variation on the anthocyanin degradation kinetics of green papaya chips formulated at $m_{sucrose}=1.5 \text{ mol kg}^{-1}$ and fried at 140°C

The E_a variation in its confidence limits ($\pm 8\%$) caused an $A^{(t)}$ maximum variation of 12% at $t=150 \text{ s}$, this value was slightly higher than the obtained for the variation of k_{ref} ($\pm 5\%$) with a maximum of 8% for the same time. The largest deviations were observed when the product exceeds the saturation temperature ($t > 110 \text{ s}$). However, for a frying time of 150 s at 140°C (time to reach $W^{(t)}=0,07 \text{ kg kg}^{-1}$), the anthocyanin content variation caused by the modified parameters ($E_a \pm 8\%$ and $k_{ref} \pm 5\%$) was not significant ($\sim 1\%$) because it was less than the coefficient of variation for the anthocyanin determination ($CV_{anthocyanins}=5\%$). In contrast with previous analysis, the variation of the kinetic parameters (E_a and k_{ref}) did not significantly change the anthocyanin degradation kinetics.

10.3.4 Understanding the anthocyanin degradation mechanisms during frying

10.3.4.1 Spatial distribution of anthocyanin degradation

Figure III.5.10 shows the temperature profiles and anthocyanin degradation kinetics simulated in the surface and in the core of chips. Regardless of the frying conditions, the anthocyanin loss was higher in the peripheral zone than in the center area. Both zones were characterized by very different temperature profiles. The core remained predominantly at saturation temperature (T_{sat}), while the surface, more hygroscopic, followed a gradual increase in temperature from T_{sat} at T^∞ .

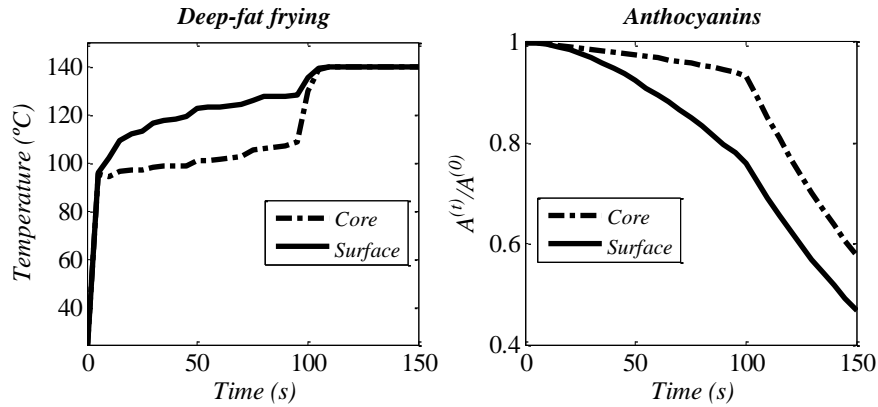


Figure III.5.10. Anthocyanin degradation kinetics and temperature profiles in two positions of the geometry (core and surface) during frying at 140 °C for green papaya-blackberry chips formulated at $m_{sucrose}=1.5 \text{ mol kg}^{-1}$.

The observed differences between temperature profiles had an effect on anthocyanin degradation kinetics. In the surface, the anthocyanin loss was gradual, as the temperature rises, while for the core, two phases were observed: one with low degradation at saturation temperature ($t < 110 \text{ s}$), and subsequently when $T > T_{sat}$, anthocyanin degradation was accelerated by the combined effect of increased temperature and decreased water content. The maximum deviation in anthocyanin content of the two zones was 17 % at $t = 100 \text{ s}$, during the transition between saturation temperature and temperature rise of the hygroscopic product.

10.3.4.2 Relevance of the relationship between k_{ref} and a_w

In the frying operation, temperature is related to the water content and consequently to water activity, since heat and vapor transfers are also coupled. This variation in water activity during frying has an effect on the reaction constant at the reference temperature (k_{ref}). The relationship between the reaction constant (k_{ref}) and water activity for the anthocyanin degradation at high temperature ($T^\infty = 100\text{--}140 \text{ °C}$), is given by equation (73).

Figure III.5.11 shows the anthocyanin degradation kinetics ($A^{(t)}$) obtained from simulations where k_{ref} values were fixed at different water activities (a_w : 0.99, 0.95, 0.70 and 0.40), to assess the relevance of considering k_{ref} variation in frying operation. Analyzing the six resulting curves, there were observed two behaviors: one where the anthocyanin loss was underestimated, for the lower values of k_{ref} at high water activities ($a_w > 0.95$), and secondly, where the anthocyanin degradation was overestimated for high k_{ref} values at a wide range of water activity ($0.20 < a_w < 0.95$).

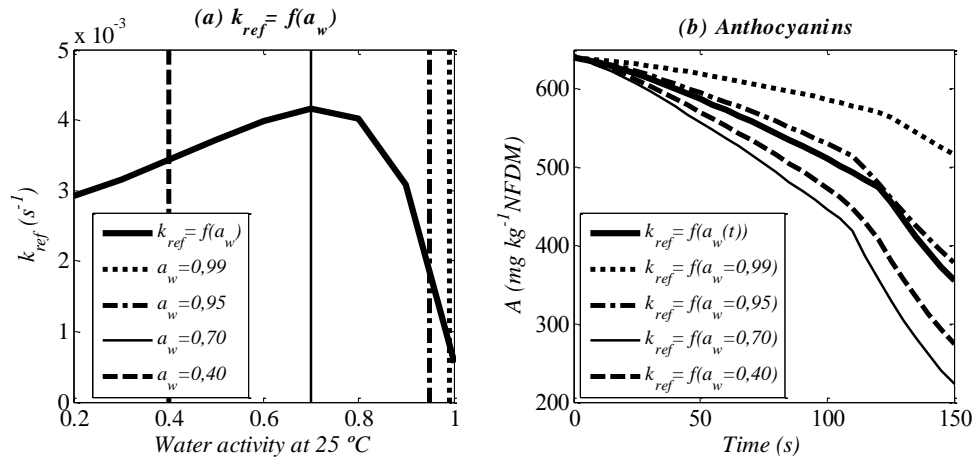


Figure III.5.11. Simulated anthocyanin degradation kinetics during frying at 140 °C for green papaya-blackberry chips formulated at $m_{sucrose}=1.5$ mol kg⁻¹ (b). Simulations performed at fixed reaction rate (k_{ref}) for six different water activities, and at variable k_{ref} according to chips dehydration (a).

None of the evaluated conditions, reproduced precisely the behavior simulated by the condition $k_{ref}=f(a_w)$, since the anthocyanin degradation reaction occurs in both zones of the product, the central zone (wet) and the peripheral zone (hygroscopic). Therefore, it is pertinent to consider the relationship $k_{ref}=f(a_w)$, to incorporate the water activity effect in the kinetic model.

10.3.5 Coupling analysis between osmotic dehydration and frying for green papaya – blackberry chips

The osmotic dehydration of green papaya discs, resulted in a water activity reduction from 0.98 (for $m_{sucrose}=0.0$ mol kg⁻¹) to 0.92 (for $m_{sucrose}=3.0$ mol kg⁻¹). The effect of this water activity decrease, on the anthocyanin loss during frying was evaluated by simulation. The input parameters of the frying model were modified for each formulated product, according to data given in **Table III.5.2**. **Figure III.5.12a** shows the hydro-thermal path followed by six products formulated with different concentrations of added sucrose ($m_{sucrose}$: 0.0 to 3.0 mol kg⁻¹; which gives $a_w^{(0)}$ 0.98 to 0.92) during the frying operation, in order to reach a final water activity of $a_w^{(t)}$ 0.4 ($W^{(t)}=0.07$ kg kg⁻¹ NFDB). Then, the anthocyanin degradation kinetics ($A^{(t)}/A^{(0)}$) for each product are compared, kinetics corresponds to each hydro-thermal path. **Figure III.5.12c** shows the initial water activity of the formulated products and the frying time required to reach the final moisture content. Finally, the average anthocyanin content ($A^{(t)}$) and the reduced anthocyanin content ($A^{(t)}/A^{(0)}$) at the end of

the frying process is presented for products formulated at m_{sucrose} : 0.0–3.0 mol kg⁻¹.

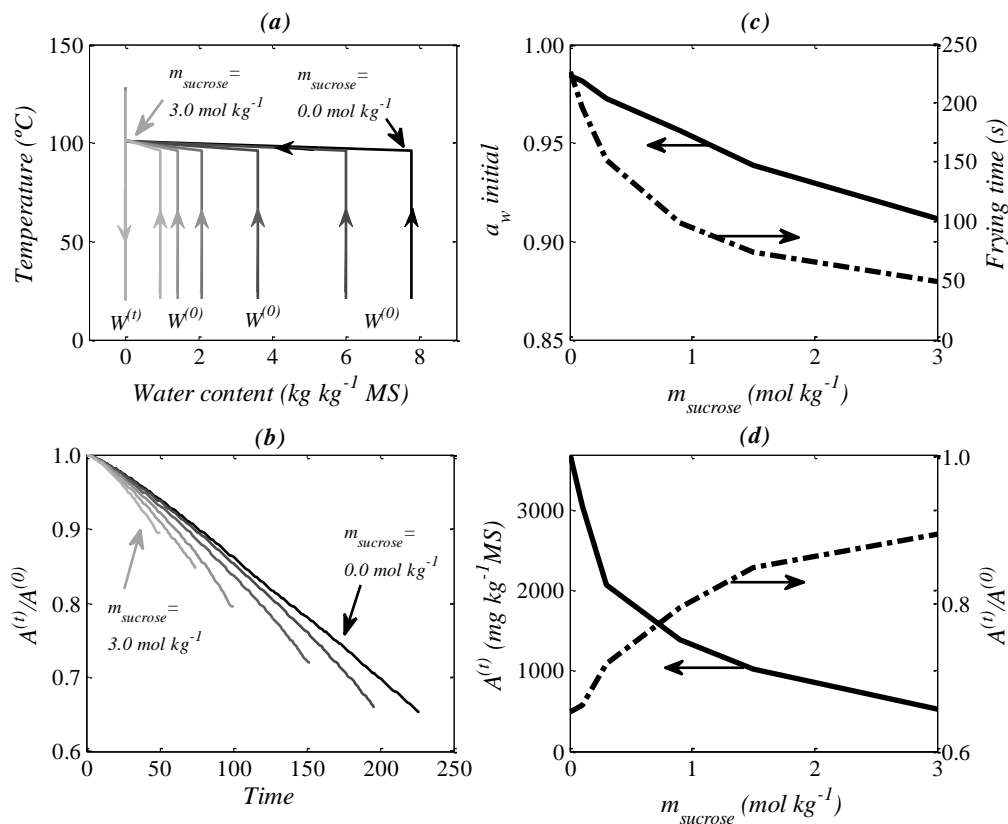


Figure III.5.12. Coupling between osmotic dehydration (m_{sucrose} from 0.0 to 3.0 mol kg⁻¹) and frying operation for green papaya-blackberry chips. (a) hydro-thermal path followed by each impregnated product and (b) anthocyanin degradation kinetic during frying at 140 °C. (c) The initial water activity of products and the frying time required to reach a water content of 0.07 kg kg⁻¹ NFDB. (d) Average anthocyanin content ($A^{(t)}$) and reduced anthocyanin content ($A^{(t)}/A^{(0)}$) at the end of frying.

It was observed that a small variation of the initial water activity ($a_w^{(0)}$) causes a significant change in the hydro-thermal path followed to reach $a_w^{(t)} = 0.4$. A water activity change from $a_w^{(0)}$ 0.98 to 0.97 results in reduced processing time from 225 to 150 s, and a further reduction of $a_w^{(0)}$ 0.92 implies a frying time of 50 s. The reduced anthocyanin content ($A^{(t)}/A^{(0)}$), after frying operation, increases with the molality of sucrose added (m_{sucrose}) in the osmotic treatment. However, this enhancement was insufficient to compensate the significant differences between the initial anthocyanin content ($A^{(0)}$) of the formulated products. Thus, the final anthocyanin content ($A^{(t)}$) of the fried product decreases with increasing m_{sucrose} (Figure III.5.12d).

Apparently, under these conditions, it is better to favor the anthocyanin impregnation during the osmotic treatment ($m_{sucrose} \sim 0 \text{ mol kg}^{-1}$). However, there are two factors involved in frying analysis that must be considered, which are the oil uptake in the food matrix, and the product color at the end of the process. **Figure III.5.5** shows the experimental relationship between oil content (F) and water loss ($W^{(0)} - W^{(t)}$) during the frying process of green papaya-blackberry chips. By associating the results of the frying model with the experimental results of oil uptake, it is clear that there is a compromise between the anthocyanin and fat content for the development of healthy chips. Indeed, anthocyanin-rich products present high water contents ($W^{(0)}$), which needed to be removed during the frying operation. This water is replaced in part by the oil from the medium, producing burned chips with high fat content. Thus, so far it is also important to promote dehydration in the osmotic treatment, to limit the oil uptake during frying. Consequently, optimum operating conditions should be considered a compromise between the anthocyanin content after the osmotic treatment ($A^{(0)}$) and the oil uptake during frying ($F^{(t)}$).

Table III.5.3. Optimum operating conditions for the production of green papaya-blackberry juice chips impregnated by osmotic treatment and product output characteristics for each operation.

Osmotic dehydration ($T : 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $t : 30 \text{ min}$, $m_{sucrose} : 0.1 \text{ mol kg}^{-1}$)		Deep-fat frying ($T^{\infty} : 140 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $t : 195 \text{ s}$)	
$W^{(0)}$	6.30 kg kg^{-1} DB	$W^{(t)}$	0.07 kg kg^{-1} NFDB
$a_w^{(0)}$	0.98	$a_w^{(t)}$	0.40
$A^{(0)}$	3042 mg kg^{-1} DB	$A^{(t)}$	2013 mg kg^{-1} NFDB
$F^{(0)}$	0 kg kg^{-1} DB	$F^{(t)}$	0.30 kg kg^{-1} NFDB

For example, the optimum would be the point shown in **Figure III.5.5**, where the product presents a high water loss ($W^{(0)} - W = 6.37 \text{ kg kg}^{-1}$ DB) but with relatively low oil uptake ($F^{(t)} = 0.30 \text{ kg kg}^{-1}$ NFDB). In order to obtain a formulated product with a water content of $W^{(0)} = 6.3 \text{ kg kg}^{-1}$ DB, it would be necessary to perform the osmotic treatment with a molality of sucrose added of $m_{sucrose} = 0.1 \text{ kg mol}^{-1}$. **Table III.5.3** shows the operating conditions of the two unit operations which when associated allow limiting anthocyanin degradation during the high temperature heat treatments. However,

at low molalities of sucrose added ($m_{sucrose} \sim 0 \text{ kg mol}^{-1}$), the frying model was not able to reproduce the experimental results, both temperature profiles and anthocyanin degradation kinetics were underestimated under these conditions. Therefore it is necessary to include the oil uptake in the frying model which seems to be the origin of the observed differences.

Chapitre IV: Résultats complémentaires et discussion générale

L'enjeu de ce travail a été de développer différentes approches expérimentales et de modélisation afin d'évaluer l'impact des processus impliqués dans la dégradation des anthocyanes lors des opérations thermiques à hautes températures. Ceci, dans le but d'identifier mais aussi d'optimiser la valeur des variables opératoires pertinentes des opérations unitaires seules ou associées qui permettent de disposer de degré de liberté afin de limiter la dégradation des anthocyanes dans ces traitements à haute température.

Ce chapitre vise à discuter les résultats présentés dans le Chapitre III, et à présenter quelques résultats complémentaires. Cette discussion se concentrera, dans un premier temps, sur la construction d'une base de données expérimentales (mise au point du dispositif de traitement thermique à hautes températures et validation d'une méthode rapide de dosage des anthocyanes). Nous présenterons ensuite, l'exploitation de cette base en utilisant un modèle cinétique d'ordre 1 pour les milieux liquide et bi-phasique (jus de mûre–sable de Fontainebleau), puis nous discuterons de la robustesse du modèle proposé. Dans une seconde partie, l'effet de différents facteurs physico-chimiques sur la dégradation des anthocyanes sera abordé. Nous traiterons de l'influence de la température, de la présence d'oxygène dissous, de la variation de l'activité de l'eau et de l'addition de saccharose. Dans une dernière partie, l'ensemble de ces travaux nous permettra de fournir des stratégies de conduite d'un procédé séquentiel de formulation par DII suivi d'un traitement à haute température (stérilisation et friture) afin de minimiser la dégradation des anthocyanes. Enfin, l'analyse proposera une critique des hypothèses de notre démarche qui s'appuie sur divers outils de modélisation (aliment modèle, modèles cinétiques, modèle de friture) nécessaire pour découpler les phénomènes mis en jeu et aider à l'interprétation.

11 Construction d'une base de données expérimentales et étude cinétique de la dégradation des anthocyanes

La construction d'une base de données et l'étude cinétique ont été réalisées pour développer des outils de modélisation de cinétiques réactionnelles, qui, en association avec un modèle de transfert d'énergie, pourraient permettre de prédire la dégradation des anthocyanes ($A^{(t)}$) dans des milieux liquides et bi-phasiques soumis à des traitements thermiques à hautes températures.

11.1 Le réacteur fermé pour l'étude cinétique

Le développement d'un réacteur fermé pour le traitement thermique à hautes températures (**Figure II.2**) d'échantillons liquides et bi-phasiques a été une étape prépondérante pour l'élaboration de la base de données. Sa conception devait répondre aux critères suivants :

- Système étanche capable de résister aux pressions élevées (~1000 kPa, pression d'eau en ébullition à 180 °C) et qui permet d'empêcher tout transfert de matière (sortie d'eau ou entrée d'huile).
- Distribution de chaleur interne la plus homogène possible (présence d'ailettes radiales) en vue d'intensifier les transferts de chaleur et permettant des montées en température rapide.
- Possibilité d'avoir un thermocouple au sein du réacteur, qui permet d'enregistrer la température au cours du traitement thermique, sans affecter l'étanchéité du système.
- Capacité de contenir au moins 7 g de produit (la quantité d'échantillon suffisante pour réaliser des analyses physico-chimiques).
- Matériel de construction qui n'interagit pas avec l'aliment et qui soit un bon conducteur de chaleur.

L'objectif principal de la conception d'un réacteur fermé était de dissocier les transferts d'énergie et de matière afin de mieux les étudier puis de mieux comprendre ensuite leur couplage lors d'un traitement thermique à haute température en système ouvert, comme par exemple la friture. L'hypothèse d'homogénéité du champ de température au sein de la cellule lors de traitement d'échantillons liquides semble assez réaliste lors du traitement de liquide (due à la convection naturelle intense du liquide), mais elle demeure plus discutable dans le cas de produits solides (a_w faible).

La **Figure IV.1** montre en effet qu'une réduction de l'activité de l'eau d'un système bi-phasique liquide-solide (jus de mûre-sable) augmente significativement le temps de traitement, passant d'une vitesse de chauffage de 1,6 K/s pour le jus de mûre reconstitué (a_w 0,99) à 1,1 K/s pour un échantillon avec une a_w de 0,2 où la convection et la conductivité thermique du produit deviennent limitantes. Cette observation nous a amené à considérer une distribution hétérogène de température au sein de la cellule lors de l'analyse cinétique de la dégradation des anthocyanes du mélange bi-phasique jus de mûre/sable (Chapitre III, Publication #3). Dans ce cas, le gradient de température observé par simulation durant le chauffage d'un échantillon à faible activité de l'eau (a_w 0,34), était très significatif et il représentait un écart de 40 °C entre la température à cœur et en périphérie. Cette spatialisation a eu des conséquences sur les cinétiques de réaction, où un écart de 20 % de la teneur en anthocyanes a été estimé entre les deux localisations (**Figure III.3.7**, Chapitre III, Publication #3). Afin d'accélérer les montées en température et réduire les effets de la spatialisation, en plus d'une optimisation de la géométrie de la cellule et des ailettes, deux bains d'huile successifs ont été utilisés : l'un à 250 °C et le deuxième à la température de traitement (100 à 180 °C).

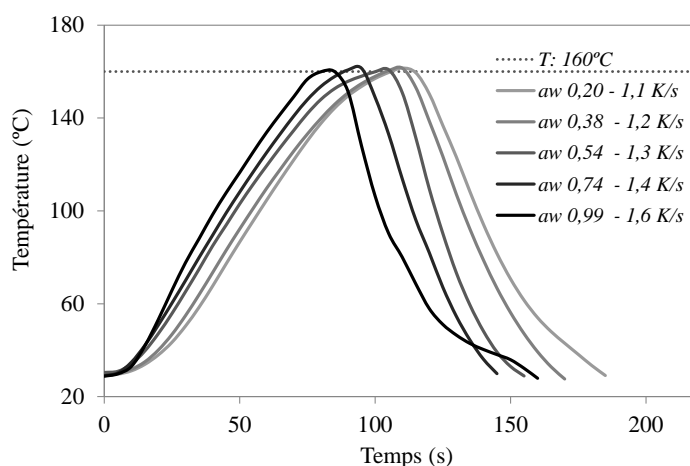


Figure IV.1. Profils de température au sein de la cellule pour le système jus de mûre-sable de Fontainebleau à différentes activités de l'eau et pour le jus de mûre (a_w 0,99).

La conception du réacteur s'est appuyée sur une modélisation en 3D des transferts d'énergie. Dans les conditions de traitement de l'étude cinétique (deux bains d'huile successifs, cellule remplie de liquide ou solide poreux), l'ensemble des résistances aux transferts d'énergie (résistance de convection et résistance de contact) ont été prises en compte. L'addition d'une réaction cinétique d'ordre 1, caractérisée par une constante k

et une énergie d'activation E_a , a permis d'éprouver ce réacteur en terme de spatialisation des réactions dans son sein. Sur un domaine large des paramètres cinétiques ($k_{120^\circ\text{C}}$ de 10^{-4} à 10^{-1} s^{-1} et E_a de 50 à 300 kJ mol^{-1}), lorsque $k_{120^\circ\text{C}} \leq 1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ et $E_a \leq 100 \text{ kJ mol}^{-1}$, la spatialisation des réactions liées au gradient de température devient négligeable (**Figure III.3.10**, Chapitre III, Publication #3). En revanche, pour des paramètres cinétiques plus élevés il est nécessaire de prendre en compte l'impact du gradient de température sur l'intensité des réactions. La non prise en compte de l'effet de la spatialisation des réactions pour l'identification des paramètres cinétiques, provoque des erreurs de 60 % pour les énergies d'activation élevées ($E_a=300 \text{ kJ mol}^{-1}$ et $k_{120^\circ\text{C}}=3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) et de 45 % pour les constantes de réaction élevées ($k_{ref}=1 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ et $E_a=100 \text{ kJ mol}^{-1}$). Ces ordres de grandeurs sont caractéristiques par exemple de l'inactivation microbienne et de la dénaturation des protéines (van Boekel, 2009a).

11.2 Validation d'une méthode rapide et semi-automatisée du dosage des anthocyanes

Le développement et la validation d'une méthode rapide de dosage des anthocyanes par spectrophotométrie étaient une autre étape préalable à la construction d'une base donnée conséquente. Le dosage des anthocyanes a été réalisé par la méthode du différentiel de pH, qui est une méthode spectrophotométrique rapide, simple et précise des anthocyanes totales, même en présence de pigments polymérisés dégradés et d'autres composés interférents. La méthode est basée sur la transformation structurelle que les anthocyanes présentent avec le changement du pH (coloré à pH 1,0 et incolore à pH 4,5). L'analyse a été corrélée à la méthode de dosage par chromatographie en phase liquide à haute performance (CLHP) (Lee *et al.*, 2008) laquelle a reçu l'approbation en première action du Conseil International de Méthodes Officielles de l'Association of Analytical Communities (AOAC) (Lee *et al.*, 2005).

Le protocole du dosage a été adapté au spectrophotomètre à plaques, afin d'analyser un nombre plus grand d'échantillons (10 échantillons en 4 fois par plaque de 96 puits) avec une quantité minimale de réactifs (200 μL au lieu de 10 mL par échantillon). Ce protocole semi-automatisé a été validé par la méthode de CLHP, où un étalon commercial de kuromanine (cyanidine 3-glucoside à $593,3 \text{ mg L}^{-1}$) a été co-injecté avec 8 échantillons de jus de mûre reconstitué, sans traitement et traités à 130, 150 et 170 $^\circ\text{C}$. La **Figure IV.2** montre la comparaison entre les résultats obtenus pour

les deux méthodes, avec une corrélation élevée ($R=0,98$) entre les deux méthodes de dosages.

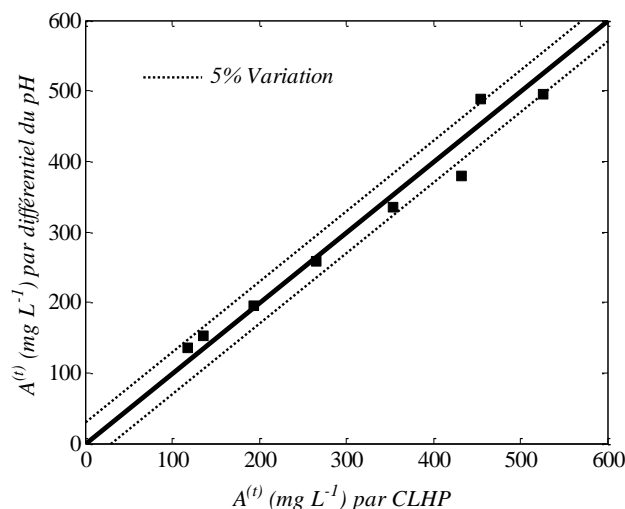


Figure IV.2. Corrélation de deux méthodes de quantification des anthocyanes en jus de mûre reconstitué: CLHP et la méthode du différentiel du pH ($R = 0,98$).

11.3 Analyse des polyphénols totaux et de la capacité antioxydante

Les dosages de polyphénols totaux ($PT^{(t)}$) et de la capacité antioxydante par la méthode ORAC (*Oxygen Radical Absorbance Capacity*) ont été mis au point pour l'analyse du jus de mûre reconstitué. Néanmoins, les résultats de $PT^{(t)}$ et $ORAC^{(t)}$ n'ont pas été considérés dans l'étude. Ainsi, seul la teneur en anthocyanes et l'indice du brunissement non-enzymatique ont été analysés.

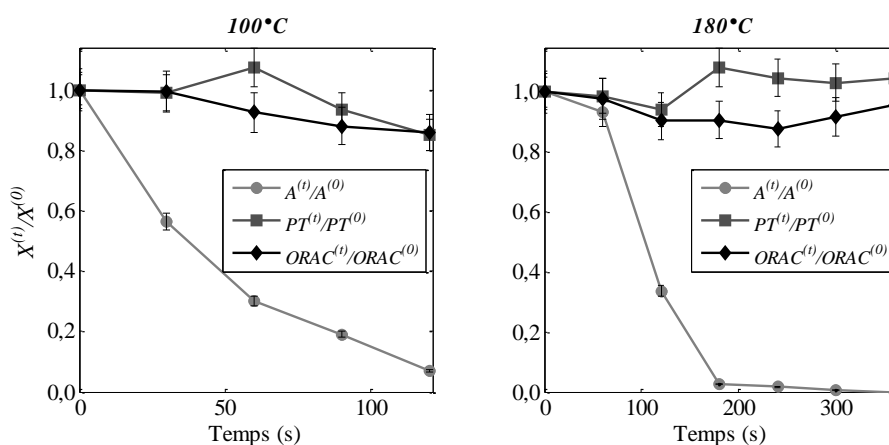


Figure IV.3. Cinétiques de la teneur réduite des anthocyanes et des polyphénols totaux, et évolution de la capacité antioxydante du jus de mûre à 100 et 180 °C.

En effet, on constate sur la **Figure IV.3** que les valeurs $PT^{(t)}$ et $ORAC^{(t)}$ dans le jus de mûre traité à 100 et 180 °C ne présentent pas de tendance significative au cours du traitement et elles ne sont pas corrélées à la cinétique de dégradation des anthocyanes. En effet, $PT^{(t)}$ et $ORAC^{(t)}$ sont des mesures globales qui ne reflètent pas la présence spécifique des anthocyanes mais également celle de toutes autres dérivés, produits de la dégradation des anthocyanes ou néoformés provenant de la réaction de Maillard, qui réagissent avec le réactif de Folin-Ciocalteu ou présentent une activité antioxydante (Yilmaz et Toledo, 2005). L'analyse cinétique globale des polyphénols totaux et du pouvoir antioxydant n'est donc pas apparue pertinente pour compléter la base de données qui a été restreinte à l'analyse de la concentration en anthocyanes et du brunissement enzymatique.

La construction de la base de données expérimentales pour décrire la cinétique de dégradation des anthocyanes a nécessité la réalisation d'au moins 250 essais afin de bien représenter le domaine d'intérêt en termes de températures (100–180 °C pour le milieu liquide et 100–140 °C pour le milieu bi-phasique) et d'activité de l'eau (a_w 0,34 ; 0,76 ; 0,95 et 0,99).

11.4 Choix du modèle cinétique

Le modèle cinétique proposé pour représenter la réaction de dégradation thermique des anthocyanes à haute température a été celui d'une réaction monomoléculaire irréversible (processus d'ordre 1), où la vitesse de réaction ne dépend que de la concentration d'un réactif (les anthocyanes). En outre, nous avons supposé que la constante de vitesse de réaction (k_A) varie avec la température selon la loi d'Arrhenius. Ce modèle est fréquemment utilisé pour la dégradation des anthocyanes dans les aliments et les systèmes modèles (**Tableau III.1.1**, Chapitre III, Publication #1).

11.5 Identification des paramètres cinétiques

L'identification des paramètres cinétiques a été réalisée suivant une méthode non-isotherme, car dans les traitements à températures élevées ($T > 100$ °C) la durée du chauffage et du refroidissement ne sont pas négligeables. Ainsi, la méthode évalue l'effet cumulatif de la cinétique de température ($T^{(t)}$) sur la dégradation des anthocyanes ($A^{(t)}$) et sur la détermination des paramètres cinétiques (E_a et k_{ref}). Ces paramètres ont été obtenus en minimisant la somme des carrés des écarts entre les données expérimentales et prédites.

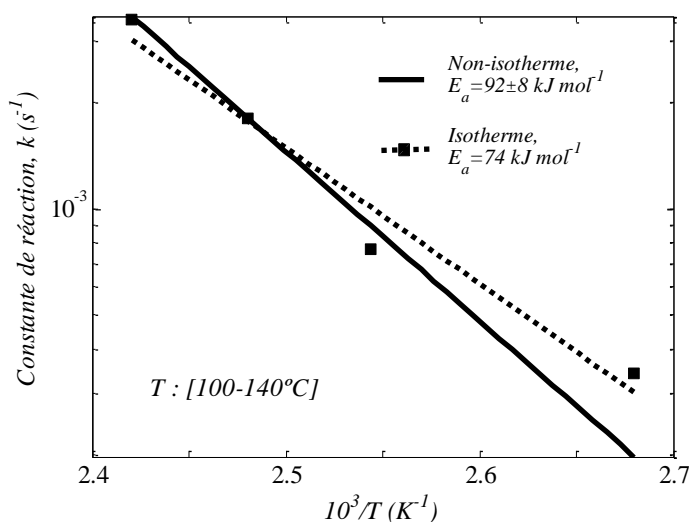


Figure IV.4. Graphique d'Arrhenius de la constante de réaction pour la dégradation thermique des anthocyanes (100 à 140 °C) dans le jus de mûre déterminé par la méthode traditionnelle (isotherme) et la méthode non-isotherme.

La **Figure IV.4** montre les écarts des énergies d'activation obtenus avec l'hypothèse d'un traitement thermique non-isotherme ou isotherme (Harbourne *et al.*, 2008). Dans notre cas, l'énergie d'activation (E_a) estimée pour $A^{(t)}$ dans le jus de mûre était de $92 \pm 8 \text{ kJ mol}^{-1}$ (T : [100-140 °C]), tandis que, pour les mêmes données, si les traitements thermiques sont supposés isothermes, la valeur de E_a calculée pour $A^{(t)}$ serait de 74 kJ mol^{-1} . Cette dernière valeur est proche des valeurs rapportées dans la littérature à des températures inférieures ($T < 100 \text{ °C}$) (**Tableau III.1.1**). Même si les régressions linéaires ($\ln A^{(t)} = \ln A^{(0)} - kt$ et $\ln k = \ln k_0 - E_a/RT$) fréquemment proposées dans la littérature pour estimer les paramètres cinétiques conduisent à des biais dans l'estimation des paramètres (van Boekel, 1996), la différence significative obtenue (18 kJ mol^{-1}) prouve la pertinence de la méthode choisie (non-isotherme et régression non-linéaire).

11.5.1 Milieu liquide

La modélisation des cinétiques réactionnelles en milieu liquide a été établie pour tenter de prédire la dégradation des anthocyanes et l'indice du brunissement non enzymatique dans du jus de mûre reconstitué à partir de jus préalablement lyophilisé. Dans un jus de mûre traité thermiquement, il a été montré que la dégradation des anthocyanes est plus rapide que l'apparition du brunissement non enzymatique.

L'augmentation de la température de 100 à 140 °C augmente la constante de réaction d'un facteur de 18.

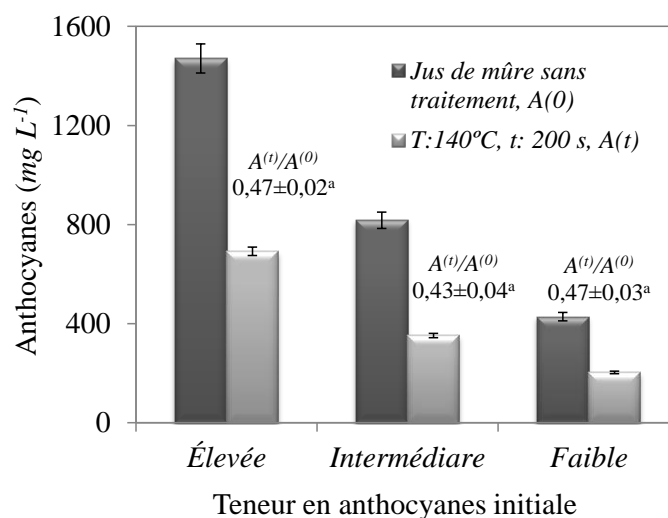


Figure IV.5. Teneur en anthocyanes, avant et après un traitement thermique (200 s à 140 °C), dans le jus de mûre à trois différentes dilutions.

La **Figure IV.5** présente les résultats d'un essai complémentaire que vise à valider le modèle cinétique développé en milieu liquide, en utilisant différentes concentrations initiales en anthocyanes, selon les recommandations de van Boekel (1996). La dégradation des anthocyanes a été évaluée sur le jus de mûre reconstitué à trois concentrations différentes, ayant suivi les mêmes conditions de traitement thermique (200 s à 140 °C). Ces données n'ont pas été utilisées pour l'identification des paramètres cinétiques de réaction, mais pour évaluer de manière indépendante la fiabilité du modèle cinétique d'ordre 1. La teneur en anthocyanes initiale utilisée dans l'étude cinétique est incluse dans ce domaine ($A^{(0)} = 554 \pm 13$ mg L⁻¹).

Nous avons observé que cette variation ne provoque pas de différence significative ($p < 0,05$) dans la teneur en anthocyanes réduite à la fin du traitement. L'hypothèse d'une cinétique d'ordre 1 semble pertinente. Les valeurs expérimentales mesurées correspondent aux valeurs prédites par le modèle à partir du même traitement thermique ($A^{(t)}/A^{(0)} = 0,49 \pm 0,03$). Ainsi, les paramètres cinétiques obtenus pour le jus de mûre à T : [100-140 °C] ($E_a = 92$ kJ mol⁻¹ et $k_{ref} = 0,90 \times 10^{-3}$ s⁻¹) semblent valables sur le domaine de concentration (400 à 1500 mg L⁻¹). Par conséquent, le modèle cinétique construit apparaît robuste pour simuler différentes conditions initiales de concentration en anthocyanes.

11.5.2 Milieu modèle bi-phasique

L'objet de l'étude en milieu solide (bi-phasique) a été d'évaluer l'impact d'une baisse de l'activité d'eau sur la dégradation des anthocyanes à haute température (100–140 °C) dans un système modèle bi-phasique (jus de mûre-sable de Fontainebleau). La **Figure IV.6** présente la réduction des anthocyanes dans le système jus de mûre-sable de Fontainebleau à huit activités de l'eau différentes. Il a été constaté que les paramètres cinétiques identifiés pour le jus de mûre ne parviennent pas à prédire la dégradation des anthocyanes dans le milieu bi-phasique, où les écarts entre les valeurs expérimentales et prédites ont été de 30 à 50 % pour les échantillons à plus faible activité de l'eau. Compte tenu de ces résultats, la réduction de l'activité de l'eau a un effet négatif sur la stabilité des anthocyanes à haute température, ce qui contredit les résultats présentés dans de la littérature pour la dégradation des anthocyanes à des températures inférieures (Bronum-Hansen et Flink, 1985; Erlandson et Wrolstad, 1972; Garzón et Wrolstad, 2001; Gradinaru *et al.*, 2003; Lai *et al.*, 2009; Thakur et Arya, 1989).

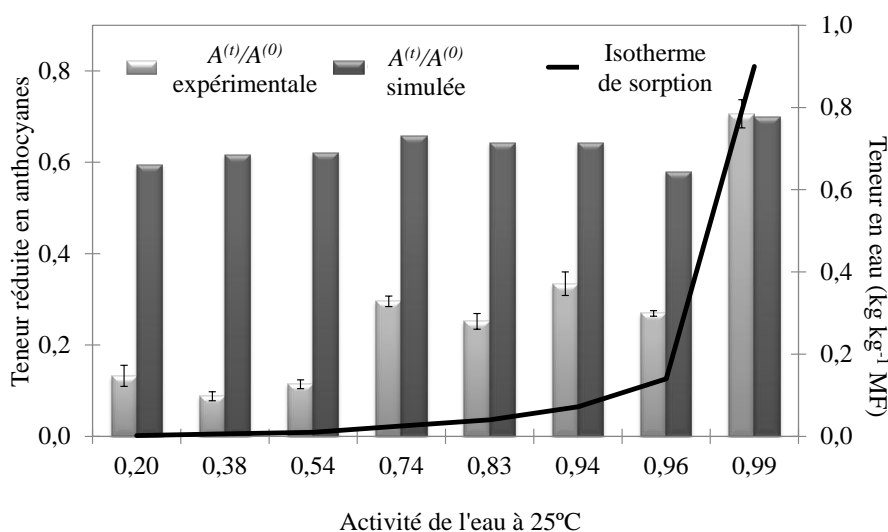


Figure IV.6. Teneur réduite en anthocyanes ($A^{(t)}/A^{(0)}$) après traitement thermique (160 °C) valeurs expérimentales et prédites par le modèle en milieu liquide (jus de mûre), dans le système jus de mûre-sable de Fontainebleau à différentes activités de l'eau.

L'hypothèse proposée serait que les transferts de chaleur par conduction au sein des produits à faible a_w seraient limitants. Par conséquent, des expérimentations ont été effectuées sur un échantillon à faible activité de l'eau afin de confirmer ou infirmer cette

hypothèse. Les résultats du **Tableau IV.1** montrent que l'hypothèse d'une distribution hétérogène de la température au sein de la cellule est confirmée. En effet, pour deux échantillons identiques avec la même faible activité de l'eau (a_w 0,34) soumis au même traitement thermique (120 s à 140 °C), on constate que la perte est plus importante en surface ce qui révèle que la dégradation au sein du produit a été hétérogène et ceci est imputable à un champ de température hétérogène décroissant vers le cœur et une spatialisation des réactions. Les valeurs de concentration réduite en anthocyanes ($A^{(t)}/A^{(0)}$) présentent un écart d'environ 20 % entre les échantillons avec ou sans la surface.

Tableau IV.1. Teneur en anthocyanes et indice du brunissement non-enzymatique après traitement thermique (120 s à 140 °C) des échantillons du système jus de mûre-sable à a_w 0,34 analysées avec et sans la surface.

Jus de mûre – sable de Fontainebleau (a_w 0,34, T^∞ : 140 °C, t : 120 s)	Anthocyanes $A^{(t)}/A^{(0)}$	Brunissement non-enzymatique $(B^{(t)}-B^\infty)/(B^{(0)}-B^\infty)$
Totalité de l'échantillon	0,38±0,02 ^b	0,504±0,002 ^b
Échantillon sans la surface	0,57±0,03 ^a	0,664±0,003 ^a

Dans les colonnes, les valeurs avec des lettres différentes (a-b) sont significativement différentes ($p < 0,05$)

Aussi, une estimation des propriétés thermo-physiques (conductivité thermique, capacité thermique, entre autres) associée à une modélisation des transferts de chaleur a permis d'identifier les paramètres cinétiques pour une faible activité de l'eau. Les propriétés thermo-physiques du système jus de mûre-sable de Fontainebleau ont été déterminées expérimentalement. En effet, l'utilisation de la loi de mélange (Carson *et al.*, 2006) aurait conduit à une trop grande incertitude, à l'égard de la difficulté de caractériser la texture (porosité, tortuosité, entre autres) du milieu poreux.

La **Figure IV.7** présente la comparaison entre les paramètres cinétiques obtenus en prenant en compte l'hypothèse de l'homogénéité du champ de température au sein du produit (Chapitre III, Publication #2), et celle de l'hétérogénéité du champ de température à l'aide d'un modèle en 3D de la cellule de traitement thermique (Chapitre III, Publication #3).

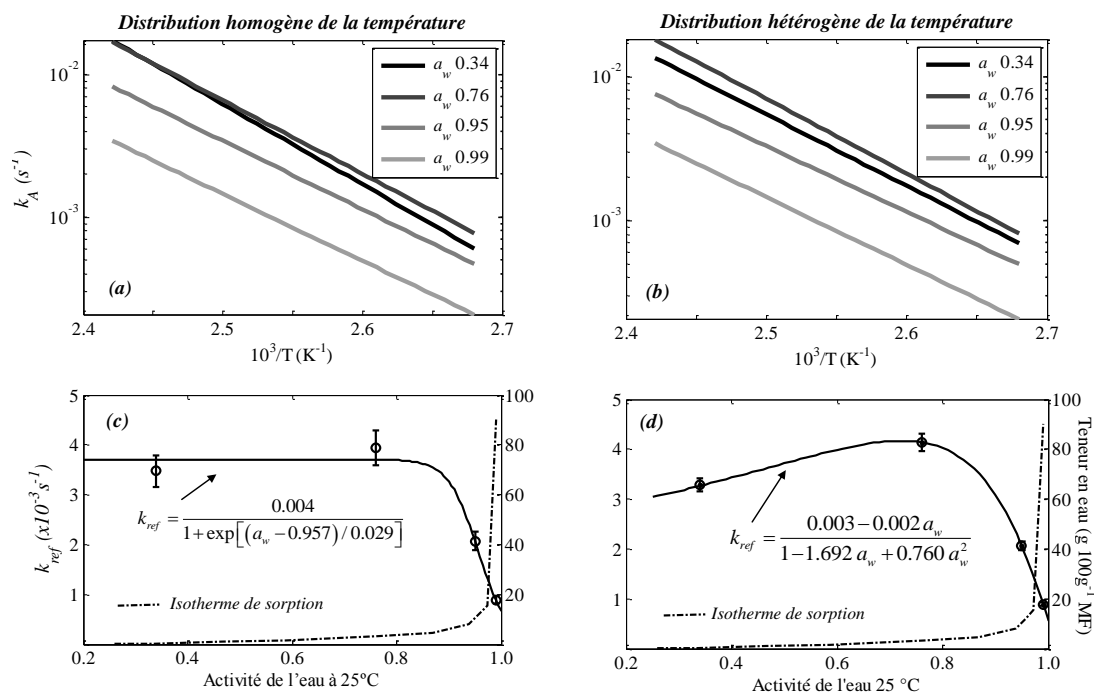


Figure IV.7. Relation entre les constantes de réaction de dégradation des anthocyanes (k_A et k_{ref}) et l'activité de l'eau (a_w) du système jus de mûre-sable traité à 100–140 °C. Courbe d'Arrhenius décrivant la dépendance en température de k_A à quatre activités de l'eau (a_w 0,34, 0,76, 0,95 et 0,99) pour l'approche homogène (a) et hétérogène (b). Modèle empirique décrivant k_{ref} en fonction de l' a_w , avec l'isotherme de sorption à 25 °C, pour l'analyse homogène (c) et hétérogène (d). Les barres représentent les intervalles de confiance à 95 %.

La représentation graphique de la loi d'Arrhenius (**Figures IV.7a et IV.7b**) a confirmé l'augmentation de la constante de réaction de dégradation des anthocyanes (k_A) due à la diminution de l'activité de l'eau du système jus de mûre-sable de a_w 0,99 à 0,34, pour les deux approches (champ de température homogène et hétérogène). Par ailleurs, la similitude entre les pentes, en particulier dans l'approche hétérogène, suggère un même mécanisme de dégradation des anthocyanes à différentes activités de l'eau (T : [100–140 °C]).

Les **Figures IV.7c et IV.7d** proposent des modèles mathématiques empiriques décrivant la relation entre k_{ref} et a_w pour l'hypothèse d'homogénéité et hétérogénéité du champ de température. Dans l'approche homogène, aucune variation de la constante de réaction (k_{ref}) n'a été observée dans la région de monocouche de l'isotherme de sorption, en raison de la haute incertitude du paramètre k_{ref} à basse activité de l'eau (a_w 0,34 et 0,76). Néanmoins, pour l'hypothèse d'hétérogénéité, le paramètre k_{ref} présente un maximum à a_w 0,76 ; ce comportement est similaire à celui du brunissement

non-enzymatique (van Boekel, 2009b). Pour les deux approches, la plus grande variation du paramètre cinétique k_{ref} a été observée dans la région de multicouches et d'eau « libre » de l'isotherme de sorption à 25 °C, à des activités de l'eau élevées ($a_w > 0,8$). Compte tenu de ces résultats, la réduction de l'activité de l'eau a un effet négatif sur la stabilité des anthocyanes à haute température. Par ailleurs, l'utilisation du modèle développé par l'approche d'hétérogénéité du champ de température, a permis une légère amélioration dans l'identification des paramètres cinétiques (k_{ref} et E_a).

11.5.3 Intervalle de confiance des paramètres

Le **Tableau IV.2** résume les méthodes utilisées pour identifier les paramètres cinétiques E_a et k_{ref} et pour estimer les intervalles de confiance de ces paramètres pour chacun des modèles cinétique développés. Les méthodes ont été choisies en fonction de la complexité du système analysé et du temps de calcul nécessaire pour l'obtention des paramètres cinétiques avec des intervalles de confiance respectifs.

Tableau IV.2. Méthodes d'identification des paramètres cinétiques et des intervalles de confiance utilisés pour les modèles cinétiques en milieux liquide et bi-phasique.

Étape de l'analyse		Modèle cinétique	
		Milieu liquide (Jus de mûre)	Milieu bi-phasique (jus de mûre – sable de Fontainebleau)
			Homogène Hétérogène
Identification des paramètres cinétiques	Fonction Matlab	<i>fminsearch</i>	
	Algorithme	Simplex de Nelder-Mead séquentiel (Lagarias <i>et al.</i> , 1998)	Levenberg-Marquardt (Seber et Wild, 2003)
	Méthode	Optimisation des fonctions non linéaires sans contraintes	Moindres carrés pour des fonctions non linéaires
Estimation des intervalles de confiance (95 %)		Méthode de Monte-Carlo (Hessler, 1997)	Utilisation de la matrice jacobienne, fonction <i>nlparci</i> (Dolan <i>et al.</i> , 2007)

La fonction *fminsearch* a été utilisée pour l'identification des paramètres cinétiques en milieu liquide et bi-phasique avec l'hypothèse de l'homogénéité du champ de la température, car cette fonction a été considérée comme une méthode d'optimisation robuste. Les intervalles de confiance de ces paramètres cinétiques ont été

déterminés par la méthode de Monte-Carlo, en réalisant 2000 simulations qui génèrent le même nombre de valeurs optimisés des paramètres cinétiques (k_{ref} et E_a). La méthode de Monte-Carlo fournit la distribution de probabilité la plus précise des paramètres de modèles non linéaires. Celle-ci fournit également des informations sur la corrélation entre ces paramètres (van Boekel, 2009c). Cependant, ces méthodes demandent beaucoup de temps et de puissance de calcul pour être développées. Pour cette raison, le modèle en milieu bi-phasique, où l'hypothèse d'hétérogénéité du champ de température a été supposée, n'a pas pu être analysé de la même façon, car les calculs de transfert de chaleur et de réaction au sein de la cellule étaient trop complexes puisque réalisés en 3D, ce qui impliquait des temps de calcul trop importants.

Les paramètres cinétiques et intervalles de confiance pour ce modèle ont alors été estimés à partir du calcul de la matrice jacobienne (matrice des dérivées partielles du premier ordre) de la matrice de variance-covariance, générée par la fonction *lsqcurvefit* et qui est une donnée d'entrée de la fonction *nlparci*. Ces méthodes n'ont pas montré la même robustesse que les précédentes car elles peuvent présenter des problèmes de convergence.

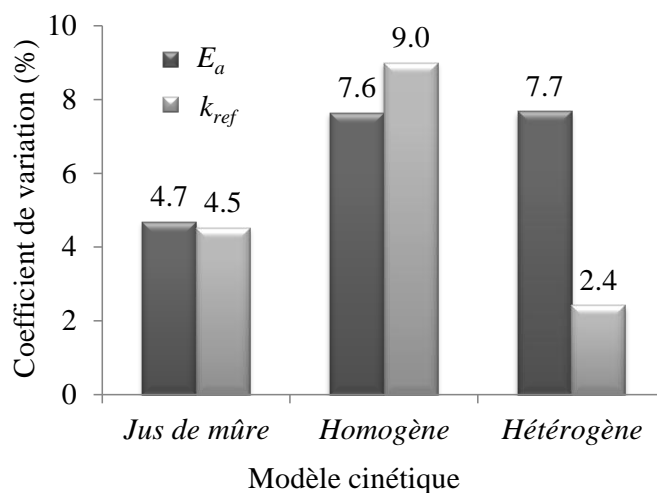


Figure IV.8. Coefficients de variation des paramètres cinétiques (E_a et k_{ref}) obtenus pour les trois modèles cinétiques développés pour la dégradation des anthocyanes à haute température

La **Figure IV.8** présente un écart significatif entre les coefficients de variation d' E_a et k_{ref} obtenus pour le modèle en milieu bi-phasique « hétérogène » par la fonction *nlparci*, tandis que pour les résultats obtenus par la méthode de Monte-Carlo, jus de mûre et milieu bi-phasique « homogène », la relation entre les coefficients d' E_a et k_{ref} a

été plus équilibrée. Cet écart a été trouvé, même en normalisant les paramètres cinétiques d'initialisation avant l'identification (les valeurs d' E_a ont été divisées par 1000 et les valeurs de k_{ref} ont été multipliées par 1000). Cette normalisation vise à donner le même poids aux paramètres, lors de l'optimisation. Les intervalles de confiance identifiés pour les constantes de réaction à la température de référence et les énergies d'activation sont de l'ordre de grandeur des valeurs rapportées dans la littérature pour les paramètres cinétiques de la dégradation thermique des anthocyanes à haute température (Harbourne *et al.*, 2008; Mishra *et al.*, 2008).

12 Mécanismes de dégradation thermique des anthocyanes

L'originalité des résultats obtenus au cours de l'étude cinétique de la dégradation des anthocyanes à haute température en milieu liquide et bi-phasique (jus-sable), montrent l'importance d'améliorer la compréhension des mécanismes impliqués dans la réaction. Certains essais supplémentaires ont été effectués pour tenter d'élucider les mécanismes envisageables et des hypothèses ont été également proposées pour tenter d'expliquer les résultats obtenus.

12.1 Effet de la température

L'effet de la température sur la dégradation des anthocyanes a été étudié par plusieurs auteurs (Buckow *et al.*, 2010; Cisse *et al.*, 2009; Harbourne *et al.*, 2008; Mishra *et al.*, 2008; Verbeyst *et al.*, 2011; Wang et Xu, 2007) et ils ont rapporté les paramètres cinétiques (l'énergie d'activation et la constante de réaction) pour une grande variété de produits riches en anthocyanes (**Tableau I.1**, Introduction générale). Les paramètres ont été obtenus grâce à des cinétiques d'ordre 1 et en modélisant la dépendance de la température selon l'équation d'Arrhenius. La plupart des études ont été réalisées à des températures inférieures à 100 °C, et ces traitements peuvent être considérés comme isothermes. Cependant, certaines opérations thermiques subies par les produits alimentaires riches en anthocyanes, impliquent des températures bien supérieures à 100 °C. Il s'agit par exemple de la friture sous vide des pommes de terre bleues en fin de traitement (Da Silva et Moreira, 2008), de la stérilisation de la pulpe de raisin (Mishra *et al.*, 2008), de l'extrusion de farine de maïs avec des anthocyanes de myrtille et de raisins pour les céréales de petit déjeuner (Camire *et al.*, 2002), et le séchage par atomisation de pulpe d'açaí (Tonon *et al.*, 2008). Peu de données cinétiques

obtenues à des hautes températures ($>100\text{ }^{\circ}\text{C}$) ont été publiées (Buckow *et al.*, 2010; Harbourne *et al.*, 2008; Mishra *et al.*, 2008; Verbeyst *et al.*, 2011) (**Tableau I.1**, Introduction générale) où l'énergie d'activation (E_a) et la constante de réaction (k_A) ont été de l'ordre de 80 kJ mol^{-1} et $2\times 10^{-3}\text{ s}^{-1}$ respectivement, valeurs qui sont relativement proches de celles trouvées dans la présente étude ($E_a=92\text{ kJ mol}^{-1}$ et $k_{120^{\circ}\text{C}}=3,5\times 10^{-3}\text{ s}^{-1}$).

Les résultats des publications #1, #2 et #3 (Chapitre III) ont montré que l'augmentation de la température de 100 à $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ dans le jus de mûre produit un accroissement de la constante de réaction des anthocyanes (k_A) de 17 fois. Au-delà de $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ la vitesse de dégradation s'accélère encore plus (Chapitre III, Publication#1). À ces températures élevées, de nombreux facteurs peuvent être impliqués dans la dégradation des anthocyanes, tels que la formation de produits de la réaction de Maillard. Selon Debicki-Pospisil *et al.* (1983), la présence de furfural et de 5-hydroxyméthyle furfural accélère la vitesse de dégradation de la cyanidine 3-glucoside dans le jus de mûre. En effet, la dégradation des anthocyanes est effectivement plus rapide que la formation de produits de brunissement non-enzymatique dans le jus de mûre reconstitué.

Par conséquent, les traitements thermiques à des températures supérieures à $140\text{ }^{\circ}\text{C}$, doivent être évités pour le traitement des aliments riches en anthocyanes, car la destruction de ces composés a été très rapide dans ces conditions ($t < 200\text{ s}$). Cette observation a été confirmée par les résultats de simulation de la **Figure III.1.8** (Chapitre III, Publication #1), où une opération de friture à $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ conduirait à la perte totale des anthocyanes dans la croûte.

12.2 Effet de l'oxygène dissous

L'oxygène joue un rôle prépondérant dans le processus de dégradation des polyphénols, dont les anthocyanes. La présence d'oxygène peut accélérer la dégradation des anthocyanes, soit par un mécanisme oxydatif direct et/ou par l'action d'enzymes d'oxydation comme la polyphénoloxydase (PPO) (Patras *et al.*, 2010). L'effet de la présence d'oxygène dissous sur la dégradation thermique des anthocyanes à haute température a été évalué dans le jus de mûre traité à $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 150 s . Avant le traitement thermique, le jus a été dégazé par bullage d'argon pendant 10 min , pour avoir une concentration en oxygène dissous inférieure à 1 mg/L . Cette concentration a été

vérifiée juste avant l'expérience à l'aide d'un oxymètre de poche (WTW, MultiLine P3, CellOx 325) calibré au préalable.

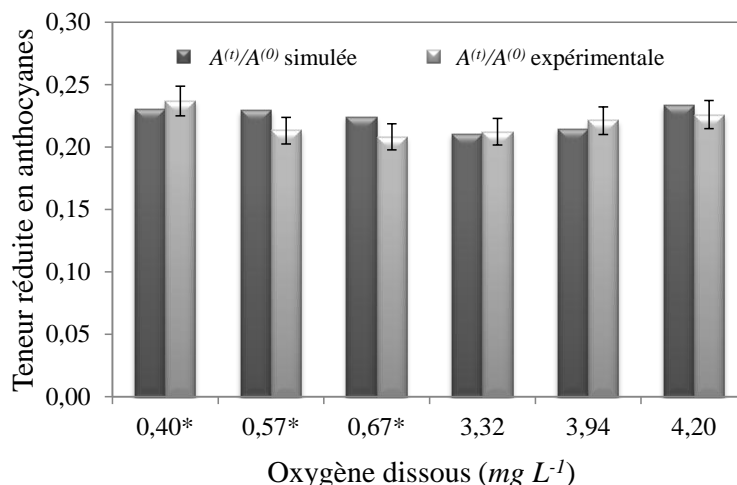


Figure IV.9. Teneur réduite en anthocyanes après traitement thermique (150 s à 180 °C) valeurs expérimentales et prédites par le modèle en milieu liquide, dans le jus de mûre à différentes teneurs en oxygène dissous. *Jus dégazé par bullage d'argon.

La **Figure IV.9** montre que la présence d'oxygène dissous dans le jus de mûre n'a pas d'effet significatif sur la dégradation des anthocyanes. Les hautes températures subies nous permettent d'écarter toute action enzymatique puisque les enzymes sont inactivées. Il reste que l'oxygène dissous est très probablement rapidement désorbé de la matrice et entraîné avec la phase de vapeur d'eau. Néanmoins, même dans notre système fermé où l'oxygène ne pouvait s'échapper, sa réactivité avec les anthocyanes apparaît comme négligeable dans ces conditions.

12.3 Effet de l'activité d'eau

L'effet de l'activité de l'eau sur la dégradation des anthocyanes a été étudié par plusieurs auteurs dans des systèmes modèles et des produits réels. Toutes ces études ont conclu que les anthocyanes se dégradent plus rapidement lorsque l'activité de l'eau augmente (Bronum-Hansen et Flink, 1985; Erlandson et Wrolstad, 1972; Garzón et Wrolstad, 2001; Gradinaru *et al.*, 2003; Lai *et al.*, 2009; Thakur et Arya, 1989) puisque la dégradation est supposée être une réaction hydrolytique. Ainsi, il est émis le plus souvent l'hypothèse qu'une bonne disponibilité en eau est essentielle dans la réaction de dégradation (Erlandson et Wrolstad, 1972). Néanmoins, aucune de ces études n'a été

réalisée à des températures supérieures à 100 °C.

Pourtant, les résultats obtenus par notre modèle cinétique en milieu bi-phasique (Chapitre III, Publication #2 et #3) montrent que la réduction de l'activité de l'eau a au contraire un effet négatif sur la stabilité des anthocyanes de jus de mûre soumis à un traitement à haute température. Pour expliquer ces résultats contradictoires entre la littérature et notre étude (Chapitre III, Publication #2), on peut émettre l'hypothèse que la dégradation des anthocyanes dans le jus de mûre à haute température est due principalement à des réactions de condensation entre le 5-hydroxyméthylfurfural (HMF, produit de la dégradation des sucres) et les anthocyanes (Debicki-Pospisil *et al.*, 1983; Es-Safi *et al.*, 2000). Ce mécanisme de condensation et non d'hydrolyse serait favorisé, puisque la formation des HMF, et les réactions de condensation sont favorisées aux faibles valeurs d'activité de l'eau.

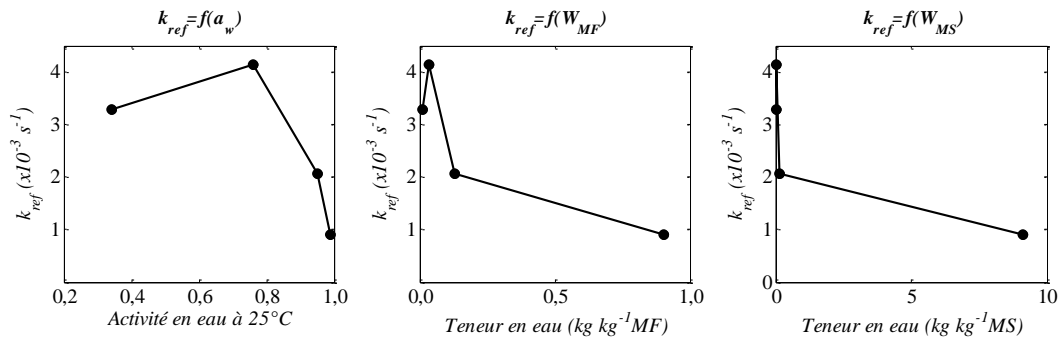


Figure IV.10. Représentation de la constante de réaction à 120 °C de la dégradation des anthocyanes en fonction de l'activité de l'eau ($k_{ref}=f(a_w)$), de la teneur en eau en base humide ($k_{ref}=f(W_{MF})$) et en base sèche ($k_{ref}=f(W_{MS})$).

Sur la **Figure IV.10** on peut observer la constante de réaction à la température de référence (k_{ref}) en fonction de l'activité de l'eau (a_w), de la teneur en eau en base humide (W_{MF}) et en base sèche (W_{MS}). La variable d'état qui représente le mieux la disponibilité de l'eau pour une éventuelle réaction de dégradation des anthocyanes à haute température est l'activité de l'eau à 25 °C. Aussi, il faut considérer que l'activité de l'eau varie en fonction de la température selon l'équation de Clausius-Clapeyron (équation (75)) :

$$\ln \frac{a_{w,T_2}}{a_{w,T_1}} = \frac{\Delta H_{st}}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] \quad (75)$$

où ΔH_{st} est l'excès de chaleur de sorption à la teneur en eau de l'échantillon (Tsimidou et Biliaderis, 1997). Cette formule implique qu'une augmentation de la température

entraîne également une augmentation de l'activité de l'eau, pour une teneur en eau constante. Néanmoins, il est très difficile de mesurer l'activité de l'eau d'un produit en équilibre à haute température (100 à 160 °C) et pour représenter le potentiel d'engagement de l'eau dans la réaction de dégradation des anthocyanes, nous avons choisi comme référence de variable d'état, l'activité de l'eau initiale à 25 °C.

12.4 Effet du sucre ajouté

L'effet des sucres ajoutés sur la stabilité des anthocyanes dépend de différents facteurs, comme la température, la concentration et le type de sucre. Certaines études ont été effectuées pour élucider ces effets, révélant des résultats contradictoires. Par exemple, un effet protecteur d'une concentration élevée en saccharose (>20 %) a été rapporté pour les anthocyanes des fraises congelées (Wrolstad *et al.*, 1990) et pour le calice du bissap à températures de 30 à 60°C (Tsai *et al.*, 2004). Cet effet protecteur a été attribué à la diminution de l'activité de l'eau causée par la présence de solutés. En revanche, Rubinskiene *et al.* (2005) ont montré que l'addition de 10 % et 20 % de saccharose réduit la thermo-stabilité des anthocyanes du cassis traité à 70 °C pendant 2 h, tandis que l'accroissement supplémentaire de la teneur en saccharose jusqu'à 40 % a un effet positif sur leur stabilité. D'autre part, la stabilité thermique des pigments de cassis diminue linéairement avec l'augmentation de la teneur en fructose ajouté, probablement due à la formation de furaldehydes (Debicki-Pospisil *et al.*, 1983). Finalement, Malien-Aubert *et al.* (2001) et Sadilova *et al.* (2009) ont observé que l'addition de concentrations faibles en saccharose (<100 g L⁻¹) auraient un effet protecteur très faible sur la stabilité des anthocyanes de carotte noire à 95 °C et de sureau à 50 °C, respectivement.

La **Figure IV.11** présente les résultats d'un essai complémentaire qui a évalué l'impact de l'addition de saccharose sur la stabilité thermique des anthocyanes dans le jus de mûre reconstitué traité à haute température (140 °C). Même si une faible tendance peut être observée sur la stabilité des anthocyanes, les différences trouvées ne sont pas statistiquement significatives ($p < 0,05$). Pourtant, dans le système bi-phasique jus-sable, la constante de réaction de dégradation des anthocyanes était multipliée par 2 lorsque l'activité de l'eau diminuait de 0,99 à 0,95 (Chapitre III, Publication #2 et #3).

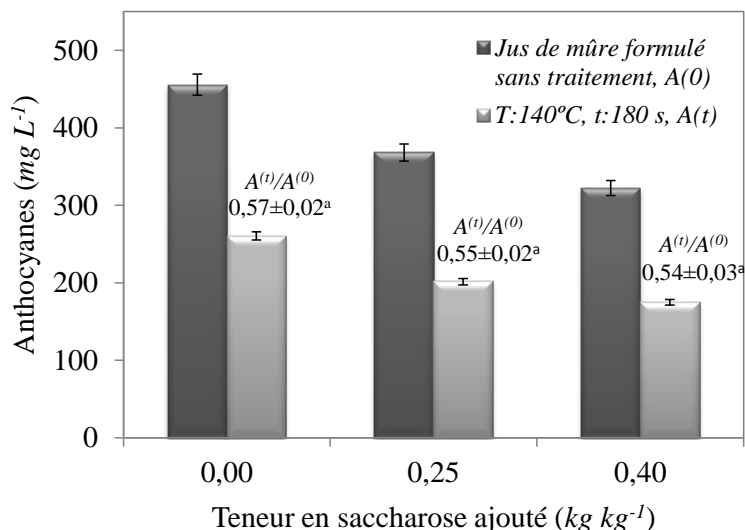


Figure IV.11. Teneur en anthocyanes, avant et après un traitement thermique (180 s à 140 °C), dans le jus de mûre formulé à trois teneurs en saccharose ajouté (a_w 0,99 à 0,0 kg kg^{-1} ; a_w 0,97 à 0,25 kg kg^{-1} ; a_w 0,95 à 0,4 kg kg^{-1})

Dans notre système d'étude, nous avons utilisé du jus lyophilisé et du sable qui nous permettait de moduler l' a_w tout en restant relativement inerte vis-à-vis des anthocyanes même à haute température. Dans le cas de l'addition de sucre, nous ne pouvons pas observer indépendamment l'effet du soluté et l'effet dépresseur de l'activité de l'eau. L'addition de saccharose conduit à une modification de l' a_w . Ainsi, si l'on compare avec nos résultats expérimentaux obtenus sur le produit modèle jus-sable, par différence, on peut déduire que le saccharose semble avoir un effet protecteur sur les anthocyanes et cet effet est contrebalancé par l'effet antagoniste de la réduction de l' a_w . Il convient de préciser que l'effet protecteur peut être dû au saccharose lui-même ou aux produits des réactions qu'il peut avoir suscitées au cours du traitement thermique à haute température.

13 Comment construire un procédé séquentiel de formulation suivi d'un traitement à haute température ?

La formulation d'un aliment en anthocyanes par l'opération de DII aboutit à des produits à humidités intermédiaires ($a_w > 0,94$) instables microbiologiquement qui nécessitent un traitement ultérieur. La stérilisation et la friture sont les deux opérations proposées dans cette étude, pour stabiliser le produit par effet thermique associé ou non à la réduction de l' a_w . Dans le cas de la stérilisation pour des matrices végétales ($\text{pH} > 4,5$), telle que la papaye verte préalablement blanchie avant la DII, l'objectif est d'atteindre une valeur stérilisatrice $F_0=2,8$ min ($T_{ref}=121,1$ °C, $z=10$ °C) pour garantir l'innocuité sanitaire. Quand à l'opération de friture, la baisse de l'activité de l'eau des chips proche de a_w 0,4 garantie la stabilité à température ambiante. Ces deux cibles $F_0=2,8$ min et a_w 0,4, sont les deux valeurs retenues pour raisonner le séquençage respectivement du procédé de la DII suivie d'une stérilisation et de la DII suivie d'une friture. Par la suite, outre l'analyse de l'opération de DII pour formuler les anthocyanes dans la papaye verte, l'impact des deux traitements à haute température sur le devenir des anthocyanes sera discuté. Enfin, l'analyse proposera une critique des hypothèses de notre démarche qui s'appuie sur divers outils de modélisation (aliment modèle, modèles cinétiques, modèle de friture) nécessaire pour découpler les phénomènes mis en jeu et aider à l'interprétation.

13.1 La formulation d'anthocyanes par DII

L'opération de DII des tranches de papaye verte (1,5 mm d'épaisseur) permet de déshydrater et formuler simultanément en saccharose et en anthocyanes. L'effet de la température de traitement et de la molalité du saccharose ajouté ($m_{\text{saccharose}}$) sur le transfert de matière pendant la DII a été analysé dans la Publication #4 (Chapitre III). Un plan d'expériences a été utilisé pour modéliser la perte en eau (WL), le gain en saccharose (SG) et le gain en anthocyanes (AG) à l'équilibre en fonction des variables opératoires. Pour toutes les réponses (WL , SG et AG), le transfert de matière survient principalement dans les cinq premières minutes d'immersion et la molalité du saccharose ($m_{\text{saccharose}}$) a été le facteur principal ayant affecté toutes les réponses. La différence de concentration en saccharose entre la papaye verte et la solution est le moteur des transports en DII. Une augmentation de la molalité en saccharose augmente

le niveau de perte en eau de la papaye verte, ainsi que le gain en saccharose. En revanche, même à l'équilibre des transferts, le gain en anthocyanes est réduit par l'addition de saccharose. Ce phénomène trouve son explication par un effet barrière du saccharose vis-à-vis des anthocyanes (cyanidine 3-glucoside, $MM=449 \text{ g mol}^{-1}$). Ce phénomène est observé en particulier dans le cas de solutions ternaires sel/sucres où la présence de sucres limite les entrées de sel (Bohuon *et al.*, 1998). Le saccharose augmente la viscosité de la solution et diminuerait de fait le coefficient de diffusion de cet anthocyane (cyanidine 3-glucoside).

La température est supposée avoir un effet importante sur la DII, car elle augmente la dynamique des transferts de matière, diminue la viscosité de la solution hypertonique, et améliore le coefficient de diffusion de l'eau (Lenart et Lewicki, 2006). En revanche à l'équilibre des transferts, la température (30 à 70 °C) a eu un effet moins important par rapport à $m_{\text{saccharose}}$. Ceci provient d'une part parce que la papaye a été blanchie préalablement à la DII et d'autre part la dégradation thermique des anthocyanes lors de la DII peut-être considérée comme négligeable ($T \leq 70 \text{ °C}$ et $t \leq 60 \text{ min}$). Le faible effet de la dégradation des anthocyanes sur le jus de mûre (*R. adenotrichus*) traité dans nos conditions a été confirmé préalablement (Cisse *et al.*, 2009). Ainsi, l'orientation de l'opération de DII vers une déshydratation poussée de la papaye verte ou une formulation directe d'anthocyanes peut être réalisée par le choix de la concentration en saccharose ($m_{\text{saccharose}}$). L'activité de l'eau en sortie de DII ($T=50 \text{ °C}$) est ainsi comprise entre a_w 0,95 et 0,99 pour des concentrations de saccharose de $m_{\text{saccharose}}=3,0$ et $0,0 \text{ mol kg}^{-1}$, respectivement.

13.2 La DII suivie d'une stérilisation

Afin d'évaluer l'effet de la stérilisation sur les anthocyanes présents dans la papaye verte en sortie de DII, un « simulateur » a été développé. Il associe le plan d'expériences des transferts de matière en DII, le modèle cinétique réactionnel des anthocyanes en milieu bi-phasique ainsi qu'un barème de stérilisation (**Figure IV.12**). Nous faisons l'hypothèse que la thermo-dégradation des anthocyanes présents dans la papaye verte suit la même cinétique que dans le milieu modèle (jus de mûre lyophilisé+sable de Fontainebleau).

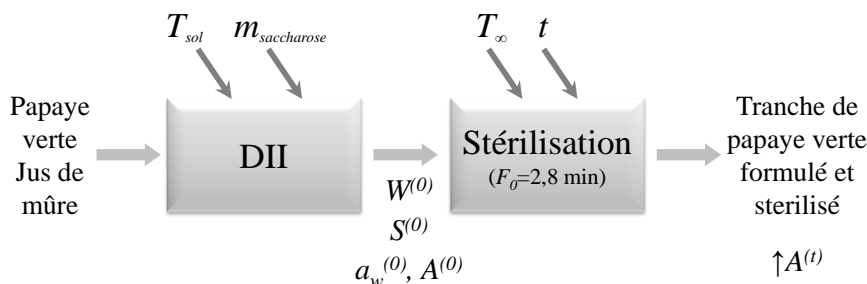


Figure IV.12. Schéma du procédé d'obtention des tranches de papaye verte-jus de mûre formulées par DII et stérilisées, suivant les variables opératoires et les caractéristiques des produits à la sortie de chaque opération (W , S , A et a_w sont respectivement la teneur en eau, en sucre, en anthocyanes et l'activité de l'eau).

Selon nos résultats, la réduction de l' a_w produit par l'opération de DII aboutit à une augmentation de la réactivité des anthocyanes dans le produit formulé. En principe, effectuer cette DII serait contre-productif comme le montre la **Figure III.4.5** (Chapitre III, Publication #4). Dans cette analyse, qui ne considère pas l'effet protecteur du saccharose, la concentration réduite en anthocyanes ($A^{(t)}/A^{(0)}$), après traitement de stérilisation, diminuerait avec l'augmentation de la molalité en saccharose ajouté lors du traitement de DII. La teneur en anthocyanes dans le produit stérilisé serait d'autant plus faible que la concentration en anthocyanes après la DII est faible. Ceci provient de l'effet double du sucre qui limite l'imprégnation en anthocyanes et diminue l'activité de l'eau, ce qui, sans prendre en compte un effet protecteur, augmente la réactivité des anthocyanes. Dans ces conditions, il est préférable de promouvoir l'incorporation du jus de mûre dans la matrice et d'éviter la déshydratation du produit lors de l'opération de la DII ($m_{saccharose} < 1 \text{ mol kg}^{-1}$), afin d'obtenir un produit riche en anthocyanes avec une haute activité de l'eau. En revanche l'absence de sucre aboutirait à des produits trop acides.

Sans surprise, les simulations recommandent des barèmes de stérilisation de type hautes ou ultra-hautes températures et temps très courts (HTST ou UHT). Dans ce cas, il convient de mentionner que l'effet du traitement thermique est relativement faible et l'étape de formulation devient plus prépondérante pour obtenir des produits finaux riches en anthocyanes. Par exemple, pour une DII à faible concentration de saccharose ajouté ($m_{saccharose} = 0,3 \text{ mol kg}^{-1}$), 92 % de la teneur en anthocyanes peut être conservé, pour une teneur finale en anthocyanes de $A^{(t)} = 550 \text{ mg kg}^{-1}$ papaye verte (PV). Pour comparaison, pour une DII riche en sucre ($m_{saccharose} = 2,6 \text{ mol kg}^{-1}$), 80% du capital des

anthocyanes peut être conservé, pour une teneur finale en anthocyanes de $A^{(t)}=200 \text{ mg kg}^{-1} \text{ PV}$ pour le même traitement HTST. Ainsi, le simulateur proposé peut-être un outil d'aide à la formulation au cours de l'opération de DII.

Néanmoins ce simulateur nécessite d'être validé expérimentalement, puisque l'ensemble de nos conclusions repose exclusivement sur des simulations, et l'effet protecteur du saccharose ou des métabolites des réactions générées, mérite d'être pris en compte dans les futures recherches.

13.3 La DII suivie d'une friture

Afin d'évaluer l'effet combiné des transferts d'énergie et d'eau sur la dégradation des anthocyanes, le modèle cinétique réactionnel en milieu bi-phasique (section 11.5.2) a été couplé à un modèle de transfert d'énergie et de matière, pour créer un « simulateur » permettant de prédire le comportement du produit lors de l'opération de friture. Il s'agit dans cette partie de discuter l'analyse du couplage des phénomènes au cours de l'élaboration des chips de papaye verte et jus de mûre, formulés par DII et frits (Chapitre III, Publication #5). La **Figure IV.13** présente le schéma du procédé d'obtention des chips, où s'observe le lien étroit entre les deux opérations. En effet, l'obtention de chips (à faible humidité et teneur en anthocyanes élevée) dépend des caractéristiques du produit à la sortie de la DII ($W^{(0)}$, $a_w^{(0)}$ et $A^{(0)}$).

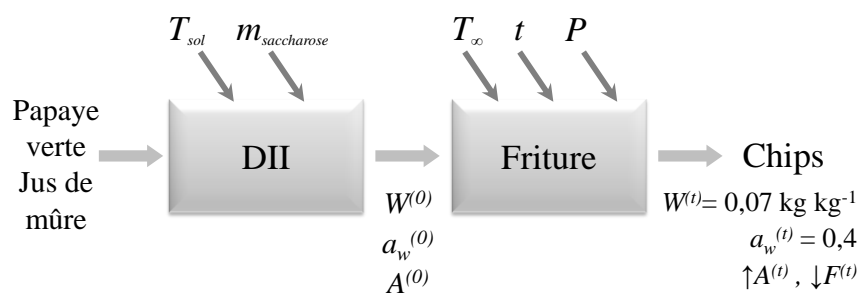


Figure IV.13. Schéma du procédé d'obtention des chips de papaye verte-jus de mûre formulées par DII avec les variables et les caractéristiques des produits à la sortie de chaque opération.

La friture a parmi ses nombreuses fonctions, celle de déshydrater l'aliment pour le conserver, de sorte qu'une réduction spécifique de l'activité de l'eau est souvent un indicateur de la fin de l'opération. Une activité de l'eau finale de 0,4 a ici été retenue. Contrairement à la stérilisation, la dégradation des anthocyanes peut-être amplifiée

durant la friture par deux processus liés à la forte déshydratation. D'une part la baisse progressive de l'activité de l'eau augmente la réactivité des anthocyanes ; et d'autre part la diminution de l'activité de l'eau du produit provoque, dans le domaine hygroscopique, une augmentation de la température du produit et ainsi une plus forte dégradation des anthocyanes. Température et activité de l'eau du produit ne sont pas indépendantes et la trajectoire thermo-hydrigue en chaque point du produit conditionne la réaction des anthocyanes.

La **Figure IV.14** présente la trajectoire thermo-hydrigue suivie par trois produits formulés à différentes concentrations de saccharose ajouté ($m_{\text{saccharose}}$: 0,0 ; 1,5 et 3,0 mol kg⁻¹ ; ce qui donne $a_w^{(0)}$ 0,98 ; 0,94 et 0,92 respectivement), au cours de l'opération de friture afin d'atteindre une activité de l'eau finale de $a_w^{(t)}$ 0,4 ($W^{(t)}$ =0,07 kg kg⁻¹ MS). Les cinétiques de dégradation des anthocyanes ($A^{(t)}/A^{(0)}$) sont simulées selon le traitement thermique suivi par chaque produit. Il a été observé qu'une faible variation de l'activité de l'eau initiale ($a_w^{(0)}$) provoque un changement significatif dans la trajectoire à suivre pour atteindre la valeur cible d' a_w . Un changement de $a_w^{(0)}$ 0,98 à 0,94 entraîne une réduction de la durée de traitement de 225 à 75 s.

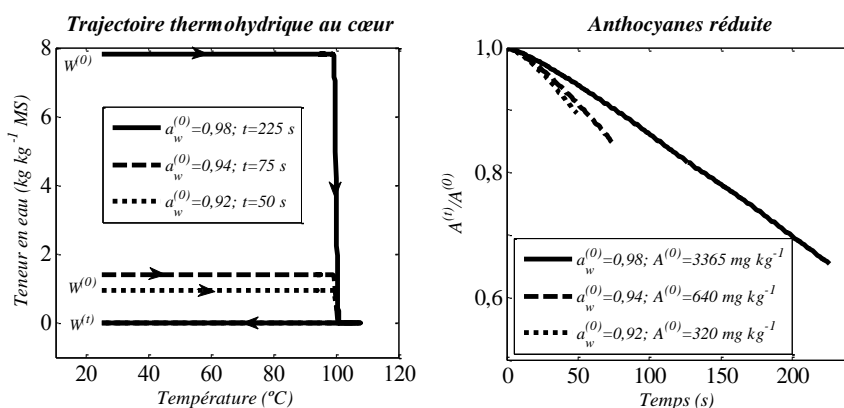


Figure IV.14. Simulation des trajectoires thermo-hydrigues et cinétiques de dégradation des anthocyanes au cours du traitement thermique de friture (cœur) de produits à trois différentes teneurs en eau initiales

Contrairement à l'analyse précédente (stérilisation), la concentration réduite en anthocyanes ($A^{(t)}/A^{(0)}$), après l'opération de friture, augmente avec celle de la molalité en saccharose ajouté ($m_{\text{saccharose}}$) du traitement de DII. Néanmoins, cette hausse a été insuffisante pour compenser les différences considérables entre les teneurs initiales en anthocyanes ($A^{(0)}$). Ainsi, la teneur en anthocyanes ($A^{(t)}$) dans le produit fini diminue

avec l'augmentation de $m_{\text{saccharose}}$. ($A^{(t)}$ =2200, 542 et 287 mg kg⁻¹ MSNH). De même que pour la stérilisation, il serait préférable de privilégier l'imprégnation des anthocyanes lors de l'opération de la DII ($m_{\text{saccharose}} \sim 0$ mol kg⁻¹), mais au risque d'obtenir des chips trop acides. Les qualités sensorielles de ses chips dépendent de la teneur en anthocyanes, de la teneur en sucre mais aussi de la teneur en huile (noté F).

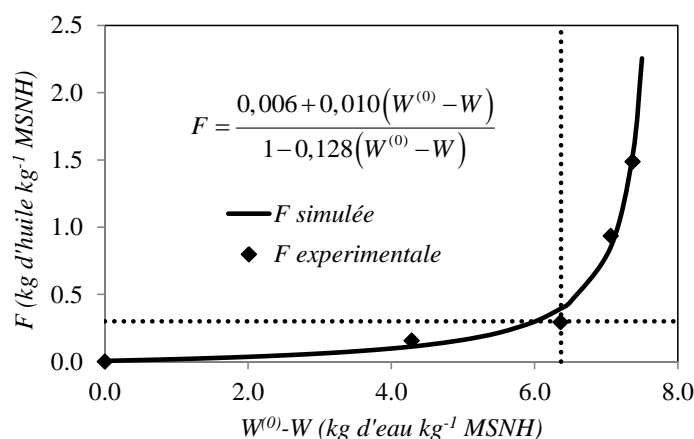


Figure IV.15. Teneur en huile ($F^{(t)}$) en fonction de la perte en eau ($W^{(0)}-W^{(t)}$) au cours de la friture à 140 °C de chips de papaye verte imprégnées de jus de mûre par DII.

La **Figure IV.15** montre la relation entre la teneur en huile (F) et la perte en eau ($W^{(0)}-W^{(t)}$) pendant l'opération de friture des chips de papaye verte-jus de mûre. Ainsi, plus le produit perd de l'eau au cours de la friture, plus les entrées d'huile sont importantes. Une stratégie bien connue en friture pour limiter l'imprégnation en huile, est de déshydrater au préalable le produit. L'opération de DII remplit parfaitement cette mission, et les chips seront d'autant moins grasses que la solution de DII sera concentrée en saccharose.

En associant les résultats du « simulateur » de friture avec les résultats expérimentaux de l'imprégnation d'huile, il est évident qu'il existe un compromis entre la teneur en anthocyanes et en matière grasse dans l'élaboration des chips. En effet, les produits riches en anthocyanes ont des teneurs en eau élevées, qui doivent être éliminées pendant l'opération de friture. Cette eau est remplacée en partie par l'huile du milieu, produisant des chips riches en matière grasse indésirables. De plus, sans sucre dans l'opération DII, les chips obtenues en fin de friture sont totalement brûlées. À $m_{\text{saccharose}} = 0$ mol kg⁻¹ la seule alternative pour obtenir des chips de couleur satisfaisante serait d'opérer la friture sous un vide partiel. Diminuer la pression permet de réduire la

teneur en eau du produit et autorise la baisse de la température du bain d'huile.

Considérant le compromis existant entre la teneur en anthocyanes imprégnées lors de la DII ($A^{(0)}$) et la teneur en huile imprégnée lors de la friture ($F^{(t)}$), on peut considérer que l'optimum serait d'effectuer le procédé avec un produit qui maintient un équilibre entre ces deux facteurs. Par exemple, l'optimum pourrait être, le point indiqué dans la **Figure IV.15**, où le produit perd beaucoup d'eau ($W^{(0)}-W=6,37 \text{ kg kg}^{-1}$) mais la teneur en huile est relativement faible ($F^{(t)}=0,30 \text{ kg kg}^{-1}\text{MSNH}$). Pour obtenir un produit imprégné avec une teneur en eau de $W^{(0)}=6,3 \text{ kg kg}^{-1}\text{MS}$, il faudrait effectuer l'opération de DII avec une molalité de saccharose ajouté de $m_{\text{saccharose}}=0,1 \text{ kg mol}^{-1}$. Le **Tableau IV.3** présente les conditions opératoires des deux opérations unitaires qui associées permettent de limiter la dégradation des anthocyanes dans ces traitements à haute température. Contrairement au simulateur de DII + stérilisation, les simulations issues du modèle de friture ont été comparées à des données expérimentales (Publication #5, Chapitre III). Le modèle de friture représente bien le comportement des produits issus d'une DII avec $m_{\text{saccharose}} \geq 1,5 \text{ mol kg}^{-1}$.

Tableau IV.3. Conditions opératoires optimales du procédé d'obtention des chips de papaye verte formulées par DII et les caractéristiques des produits à la sortie de chaque opération.

Opération unitaire de DII ($T_{DII} : 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $t : 30 \text{ min}$, $m_{\text{saccharose}} : 0,1 \text{ mol kg}^{-1}$)		Opération unitaire de friture ($T^{\infty} : 140 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $t : 195 \text{ s}$)	
$W^{(0)}$	$6,3 \text{ kg kg}^{-1}\text{MS}$	$W^{(t)}$	$0,07 \text{ kg kg}^{-1}\text{MSNH}$
$a_w^{(0)}$	0,98	$a_w^{(t)}$	0,40
$A^{(0)}$	$3042 \text{ mg kg}^{-1}\text{MS}$	$A^{(t)}$	$2013 \text{ mg kg}^{-1}\text{MSNH}$
$F^{(0)}$	$0 \text{ kg kg}^{-1}\text{MS}$	$F^{(t)}$	$0,30 \text{ kg kg}^{-1}\text{MSNH}$

En revanche, sans sucre ajouté, lorsque les chips obtenues étaient brûlées et très grasses, le modèle de friture est défaillant. Les températures simulées dans le produit sont sous-évaluées de même que la dégradation des anthocyanes. Par hypothèse, le modèle n'intègre pas les entrées d'huile, vecteur d'énergie, et c'est vraisemblablement l'origine de ces écarts. Soulignons aussi, qu'il n'est supposé aucune interaction chimique entre les anthocyanes et l'huile. Cette hypothèse reste à vérifier.

13.4 Pertinence de la démarche de modélisation

13.4.1 Les milieux modèles

L'ensemble des résultats obtenus par simulation sont issus de la réactivité des anthocyanes mesurée sur du jus de mûre préalablement lyophilisé, puis réhydraté et mélangé avec ou sans sable de Fontainebleau pour obtenir des produits de faible a_w et manipulables. Le simulateur de friture de papaye verte formulée par DII a été en partie validé et tend à signifier la pertinence de ces milieux modèles. Le comportement des anthocyanes manifeste peu de sensibilité à la structure de la matrice (ici pecto-cellulosique) et à d'éventuelles interactions chimiques. Les deux variables intensives thermodynamiques, qui sont la température et l'activité de l'eau, semblent piloter majoritairement l'avancement de la réaction des anthocyanes dans ces structures végétales soumises à des transferts d'énergie et d'eau. L'activité de l'eau (a_w) est l'empreinte des effets conjoints d'une perte en eau et d'une entrée d'agent dépressur tel que le sucre. Le saccharose étant impliqué dans les réactions des anthocyanes, l'activité de l'eau n'est pas suffisante pour prévoir le comportement des anthocyanes en présence du sucre.

13.4.2 Modèle cinétique de dégradation

Sur le plan de la chimie des anthocyanes, le choix des schémas réactionnels simples a été retenu. Autant pour le jus de mûre reconstitué que pour le milieu modèle bi-phasique, sur un domaine de température inférieur à 140 °C, la description de la dégradation par une unique réaction d'ordre 1 apparaît convaincante, au-delà de 140 °C et jusqu'à 180 °C, l'analyse cinétique prouve la nécessité de mobiliser une seconde réaction d'ordre 1 sur ce domaine. Cette stratégie, certes efficace pour l'ajustement numérique, reste peu convaincante en terme générique pour la compréhension d'un schéma réactionnel explicatif, mettant par exemple en évidence des voies réactionnelles favorisées dans certaines gammes de température. Un effort significatif a été consenti pour décrire la dépendance des constantes de réaction k , en fonction de l'activité en eau et de la température. La loi d'Arrhenius est efficace et des relations empiriques entre k_{ref} et a_w ont été proposées. En revanche, la concentration en sucre n'a pas été incorporée, faute d'une base de données expérimentale suffisante sur l'effet du sucre. Dans l'analyse du séquençage DII + traitement à haute température, la contribution des interactions entre les sucres et les anthocyanes, s'affirme comme indispensable.

13.4.3 Modèle de friture

Le modèle de friture développé par Bassama (2011) sur la friture du plantain et transposé au cas de chips de papaye verte formulées, a été assez bien validé pour des disques de papaye verte préalablement déshydratés par DII ($m_{saccharose} \geq 1,5 \text{ mol kg}^{-1}$). Ce modèle à front étalé mobilise une fonction créneau avec un unique paramètre d'ajustement dans la loi de Darcy : la perméabilité apparente à la vapeur. Ce modèle néglige en revanche l'imprégnation en huile. Cette hypothèse a été infirmée par des papayes vertes formulées en anthocyanes, mais sans déshydratation ($m_{saccharose} = 0 \text{ mol kg}^{-1}$). Ce point reste contestable, de même que l'hypothèse d'absence de transport d'eau liquide avec ces produits très riches en eau. Le transport d'eau intense déjà constaté sur des produits similaires (pomme) installe le produit rapidement dans le domaine hygroscopique et provoque une élévation rapide de la température du produit (Vitrac et Bohuon, 2004). De plus, les anthocyanes étant hydrosolubles, le transport d'eau est susceptible d'entraîner ces anthocyanes en périphérie du produit et d'accroître leur dégradation. Il en est de même pour les sucres. Cependant, bien que perfectible, ce modèle doit être envisagé comme un outil d'aide à la réflexion et au raisonnement du couplage DII + friture.

Chapitre V : Conclusion générale et perspectives

Les anthocyanes sont les pigments naturels hydrosolubles qui offrent l'alternative la plus économique aux colorants synthétiques. En plus, ces composés sont également intéressants pour leurs bénéfices potentiels pour la santé, probablement dérivés de leurs propriétés antioxydantes élevées. Cependant, ils se dégradent facilement lors des procédés, étant très réactifs à l'oxygène, la lumière, le pH et la température. Cette dernière en particulier, peut affecter considérablement la structure du chromophore ainsi que ses propriétés fonctionnelles. Plusieurs auteurs ont étudié l'effet de différents facteurs sur la stabilité des anthocyanes, mais peu d'étude ont évalué l'impact des traitements thermiques à hautes températures ($T > 100\text{ °C}$), et aucun n'a examiné l'effet combiné d'une baisse de l'activité de l'eau à des températures supérieures à 100 °C . S'appuyant sur ce constat, l'objectif de ce travail a été d'évaluer l'impact des opérations thermiques à hautes températures ($T > 100\text{ °C}$) sur la dégradation des anthocyanes par la caractérisation et modélisation des cinétiques réactionnelles et des phénomènes de transferts (énergie et matière) mis en jeu. Pour avancer vers cet objectif quatre démarches ont été menées à bien :

- La conception et mise au point d'un réacteur fermé qui a permis de dissocier les transferts d'énergie et de matière afin de mieux les étudier puis de mieux comprendre ensuite leur couplage lors d'un traitement thermique à haute température en système ouvert, comme par exemple la friture.
- L'analyse cinétique de la dégradation des anthocyanes et brunissement non-enzymatique en milieu liquide (jus de mûre reconstitué) ; puis en milieu modèle bi-phasique (jus de mûre-sable de Fontainebleau) afin d'évaluer l'impact d'une réduction de l'activité de l'eau sur la dégradation des anthocyanes à très hautes températures ($100\text{--}140\text{ °C}$) en système fermé.
- L'analyse de l'impact de trois opérations unitaires (DII, stérilisation et friture) sur le devenir des anthocyanes et l'évaluation de l'impact des processus de transfert d'énergie avec ou sans transferts de matière impliqués dans la dégradation des anthocyanes.
- La proposition de règles de conduite de deux procédés associant chacun deux opérations unitaires, une opération de formulation (DII) et un traitement à très haute température (stérilisation et friture) afin de privilégier la conservation des

anthocyanes dans des produits réels à base de papaye verte. Pour la friture, l'association a été réalisée à l'aide d'un modèle qui intègre les transferts de vapeur et d'énergie et la cinétique réactionnelle

La caractérisation du réacteur s'est appuyée sur une modélisation en 3D qui combine le transfert d'énergie et la réaction chimique, pour identifier les paramètres cinétiques dans des conditions non-isothermes pour des aliments à humidité intermédiaire. Des simulations ont permis d'éprouver ce réacteur en termes de spatialisation des réactions dans son sein. Lorsque $k_{120^{\circ}\text{C}} \leq 1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ et $E_a \leq 100 \text{ kJ mol}^{-1}$, la spatialisation des réactions liées au gradient de température devient négligeable. En revanche, pour des paramètres cinétiques plus élevés il est nécessaire de prendre en compte l'impact du gradient de température sur l'intensité des réactions, par exemple pour les réactions d'inactivation microbienne et la dénaturation des protéines.

L'hypothèse d'une réaction d'ordre 1 pour la dégradation des anthocyanes et le brunissement non-enzymatique a permis de modéliser et de déterminer les paramètres cinétiques suivant une méthode non-isotherme prenant en compte le profil de température au sein du réacteur. Les paramètres estimés ont révélé une augmentation de la constante de réaction de la dégradation des anthocyanes ($k_{120^{\circ}\text{C}}$) de 0,9 à $3,5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ lorsque l'activité de l'eau diminue de 0,99 à 0,34. Il a ainsi mis en évidence l'impact négatif d'une réduction de l'activité de l'eau sur la stabilité des anthocyanes lors de traitement à hautes températures (T : 100–140 °C).

Ces résultats ont été validés sur une matrice alimentaire (papaye verte-jus de mûre) soumise au couplage d'un procédé de formulation par DII suivi d'une opération de friture, à l'aide d'un modèle qui intègre les transferts de vapeur et d'énergie et la cinétique réactionnelle. L'intégration du modèle développé dans un modèle de friture a permis une meilleure compréhension des phénomènes. Ce modèle peut être ainsi incorporé dans une démarche d'optimisation séquentielle associant différentes opérations unitaires avec des traitements thermiques à très hautes températures.

Au plan scientifique, l'originalité des résultats obtenus a permis de mettre en évidence l'importance d'améliorer la compréhension des mécanismes impliqués dans les réactions de dégradation thermique des anthocyanes. Les schémas réactionnels de dégradations des anthocyanes a fortiori à hautes températures sont encore peu connus et

leur élucidation permettrait non seulement de mieux comprendre comment s'imbriquent les réactions entre elles mais aussi quels sont les facteurs limitants qui gouvernent les cinétiques observées. Ceci permettrait éventuellement de mieux comprendre comment la présence d'eau libre, de sucres ou d'autres biomolécules peuvent moduler les cinétiques observées.

Au plan technologique, l'intérêt des procédés alternatifs pour réduire l'effet négatif des deux facteurs (température et activité de l'eau) est mis en évidence. Par exemple, l'opération de friture sous vide, se justifie doublement afin de réduire la température de saturation de l'eau en contrôlant la pression sous laquelle la friture s'effectue et en permettant de travailler avec des produits à forte activité de l'eau. Par contre, les résultats de cette étude, montrent que les autres alternatives qui pourraient être envisagées pour limiter la perte en anthocyanes au cours du traitement de friture à pression atmosphérique, comme des prétraitements de déshydratation, doivent être analysés avec plus de précaution. Une opération de pré-séchage par exemple, entraîne une réduction de la teneur en eau des échantillons permettant des temps de friture plus courts mais augmente aussi la réactivité des anthocyanes, ce qui aboutit à un nouveau problème d'optimisation.

Notre démarche s'est donc montrée efficace pour la compréhension globale d'un phénomène complexe. La modélisation est donc un outil adéquat qui dans le cadre d'une approche multidisciplinaire des phénomènes rencontrés dans les procédés agro-alimentaire représente une aide pertinente à la décision.

Références bibliographiques

- Acosta-Montoya, Ó., Vaillant, F., Cozzano, S., Mertz, C., Pérez, A., et Castro, M.** (2010). Phenolic content and antioxidant capacity of tropical highland blackberry (*Rubus adenotrichus* Schltdl.) during three edible maturity stages. *Food Chemistry*, 119(4), 1497-1501.
- Achir, N., Vitrac, O., et Trystram, G.** (2008). Simulation and ability to control the surface thermal history and reactions during deep fat frying. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 47(11), 1953-1967.
- Adams, J. B.** (1973). Thermal degradation of anthocyanins with particular reference to the 3-glycosides of cyanidin. I. In acidified aqueous solution at 100°C. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 24(7), 747-762.
- Alzamora, S. M., Salvatori, D., Tapia, M. S., López-Malo, A., Welti-Chanes, J., et Fito, P.** (2005). Novel functional foods from vegetable matrices impregnated with biologically active compounds. *Journal of Food Engineering*, 67(1-2), 205-214.
- Andersen, Ø. M.** (2009). Recent Advances in the Field of Anthocyanins – Main Focus on Structures. In *Recent Advances in Polyphenol Research*, F. Daayf & V. Lattanzio (Eds.), Vol. 1. Oxford, UK: Wiley-Blackwell.
- AOAC** (1990). Fruits and fruits products. In *Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists International*, K. Helrich (Ed.), (pp. 910-928). Arlington, USA.
- Avallone, S., Rojas-Gonzalez, J. A., Trystram, G., et Bohuon, P.** (2009). Thermal Sensitivity of Some Plantain Micronutrients during Deep-Fat Frying. *Journal of Food Science*, 74(5), C339-C347.
- Awuah, G. B., Ramaswamy, H. S., et Economides, A.** (2007). Thermal processing and quality: Principles and overview. *Chemical Engineering and Processing*, 46(6), 584-602.
- Baeza, R., Pérez, A., Sánchez, V., Zamora, M., et Chirife, J.** (2010). Evaluation of Norrish's Equation for Correlating the Water Activity of Highly Concentrated Solutions of Sugars, Polyols, and Polyethylene Glycols. *Food and Bioprocess Technology*, 3(1), 87-92.
- Banga, J. R., Alonso, A. A., Gallardo, J. M., et Pérez-Martín, R. I.** (1993). Kinetics of thermal degradation of thiamine and surface colour in canned tuna. *Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und -Forschung A*, 197(2), 127-131.
- Bari, L., Hassan, P., Absar, N., Haque, M. E., Khuda, M. I. I. E., Pervin, M. M., et al.** (2006). Nutritional analysis of two local varieties of papaya (*Carica papaya* L.) at different maturation stages. *Pakistan Journal of Biological Sciences*, 9(1), 137-140.

- Bassama, J.** (2011). *Étude expérimentale et modélisation de la formation de l'acrylamide lors de l'opération de friture: cas du plantain*. Thèse de Doctorat en Génie des Procédés, Université Montpellier 2, Montpellier, France.
- Bassama, J., Brat, P., Boulanger, R., Z.Günata, et Bohuon, P.** (2011). Modelling deep-fat frying for control of acrylamide reaction in plantain. *Manuscript submitted for publication*.
- Basu, A., Rhone, M., et Lyons, T. J.** (2010). Berries: emerging impact on cardiovascular health. *Nutrition Reviews*, 68(3), 168-177.
- BeMiller, J. N., et Whistler, R. L.** (1996). Carbohydrates. In *Food Chemistry*, O. R. Fennema (Ed.), (3rd ed.) (pp. 157–224). New York: Marcel Dekker, Inc.
- Benvenuti, S., Pellati, F., Melegari, M., et Bertelli, D.** (2004). Polyphenols, anthocyanins, ascorbic acid, and radical scavenging activity of Rubus, Ribes, and Aronia. *Journal of Food Science*, 69(3), C164-C169.
- Bohuon, P., Collignan, A., Rios, G. M., et Raoult-Wack, A. L.** (1998). Soaking process in ternary liquids: Experimental study of mass transport under natural and forced convection. *Journal of Food Engineering*, 37(4), 451-469.
- Bohuon, P., et Raoult-Wack, A.-L.** (2002). Procédé de déshydratation osmotique. In *L'eau dans les aliments : aspects fondamentaux, signification dans les propriétés sensorielles des aliments et dans la conduite des procédés*, M. Le Meste, D. Simatos & D. Lorient (Eds.), (pp. 405-428). Paris: Lavoisier Tec & Doc
- Bronum-Hansen, K., et Flink, J. M.** (1985). Anthocyanin colourants from elderberry (*Sambucus nigra* L.). 3. Storage stability of the freeze dried product. *International Journal of Food Science & Technology*, 20, 725–733.
- Buckow, R., Kastell, A., Terefe, N. S., et Versteeg, C.** (2010). Pressure and Temperature Effects on Degradation Kinetics and Storage Stability of Total Anthocyanins in Blueberry Juice. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58(18), 10076-10084.
- Buglione, M., et Lozano, J.** (2002). Nonenzymatic browning and chemical changes during grape juice storage. *Journal of Food Science*, 67(4), 1538-1543.
- Camire, M. E., Chaovanalikit, A., Dougherty, M. P., et Briggs, J.** (2002). Blueberry and grape anthocyanins as breakfast cereal colorants. *Journal of Food Science*, 67(1), 438-441.
- Cao, S. Q., Liu, L., Pan, S. Y., Lu, Q., et Xu, X. Y.** (2009). A Comparison of Two Determination Methods for Studying Degradation Kinetics of the Major Anthocyanins from Blood Orange. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57(1), 245-249.
- Carrieri, G., De Bonis, M. V., Pacella, C., Pucciarelli, A., et Ruocco, G.** (2009).

- Modeling and validation of local acrylamide formation in a model food during frying. *Journal of Food Engineering*, 95(1), 90-98.
- Carson, J. K., Lovatt, S. J., Tanner, D. J., et Cleland, A. C.** (2006). Predicting the effective thermal conductivity of unfrozen, porous foods. *Journal of Food Engineering*, 75(3), 297-307.
- Cemeroglu, B., Velioglu, S., et Isik, S.** (1994). Degradation Kinetics of Anthocyanins in Sour Cherry Juice and Concentrate. *Journal of Food Science*, 59(6), 1216-1218.
- Cisse, M., Vaillant, F., Acosta, O., Dhuique-Mayer, C., et Dornier, M.** (2009). Thermal Degradation Kinetics of Anthocyanins from Blood Orange, Blackberry, and Roselle Using the Arrhenius, Eyring, and Ball Models. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57(14), 6285-6291.
- Clifford, M. N., et Scalbert, A.** (2000). Ellagitannins - nature, occurrence and dietary burden. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 80(7), 1118-1125.
- Corradini, M. G., et Peleg, M.** (2006). Linear and non-linear kinetics in the synthesis and degradation of acrylamide in foods and model systems. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 46(6), 489-517.
- Costa, R. M., Oliveira, F. A. R., Delaney, O., et Gekas, V.** (1999). Analysis of the heat transfer coefficient during potato frying. *Journal of Food Engineering*, 39(3), 293-299.
- Da Silva, P. F., et Moreira, R. G.** (2008). Vacuum frying of high-quality fruit and vegetable-based snacks. *LWT - Food Science and Technology*, 41(10), 1758-1767.
- Debicki-Pospisil, J., Lovric, T., Trinajstic, N., et Sabljic, A.** (1983). Anthocyanin Degradation in the Presence of Furfural and 5-Hydroxymethylfurfural. *Journal of Food Science*, 48(2), 411-416.
- Dolan, K. D.** (2003). Estimation of kinetic parameters for nonisothermal food processes. *Journal of Food Science*, 68(3), 728-741.
- Dolan, K. D., Yang, L., et Trampel, C. P.** (2007). Nonlinear regression technique to estimate kinetic parameters and confidence intervals in unsteady-state conduction-heated foods. *Journal of Food Engineering*, 80(2), 581-593.
- Erlandson, J. A., et Wrolstad, R. E.** (1972). Degradation of Anthocyanins at Limited Water Concentration. *Journal of Food Science*, 37(4), 592-595.
- Es-Safi, N.-E., Cheynier, V., et Moutounet, M.** (2000). Study of the Reactions between (+)-Catechin and Furfural Derivatives in the Presence or Absence of Anthocyanins and Their Implication in Food Color Change. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48(12), 5946-5954.

- Es-Safi, N. E., Cheynier, V., et Moutounet, M.** (2002). Interactions between cyanidin 3-O-glucoside and furfural derivatives and their impact on food color changes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(20), 5586-5595.
- Fan-Chiang, H. J., et Wrolstad, R. E.** (2005). Anthocyanin pigment composition of blackberries. *Journal of Food Science*, 70(3), C198-C202.
- Farkas, B. E., Singh, R. P., et Rumsey, T. R.** (1996a). Modeling heat and mass transfer in immersion frying. II, model solution and verification. *Journal of Food Engineering*, 29(2), 227-248.
- Farkas, B. E., Singh, R. P., et Rumsey, T. R.** (1996b). Modeling heat and mass transfer in immersion frying. I, model development. *Journal of Food Engineering*, 29(2), 211-226.
- Francis, J. A.** (1994). *Agro-processing opportunities for green and ripe papaya/pawpaw in the Caribbean*. Jamaica: Caribbean Industrial Research Institute.
- Furtado, P., Figueiredo, P., Chaves das Neves, H., et Pina, F.** (1993). Photochemical and thermal degradation of anthocyanidins. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 75(2), 113-118.
- Gancel, A. L., Alter, P., Dhuique-Mayer, C., Ruales, J., et Vaillant, F.** (2008). Identifying Carotenoids and Phenolic Compounds In Naranjilla (*Solanum quitoense* Lam. Var. Puyo Hybrid), an Andean Fruit. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56(24), 11890-11899.
- Garrote, R. L., Silva, E. R., et Bertone, R. A.** (2001). Kinetic parameters for thermal inactivation of cut green beans lipoxygenase calculated using unsteady-state methods. *International Journal of Food Science & Technology*, 36, 377-385.
- Garzón, G. A., et Wrolstad, R. E.** (2001). The stability of pelargonidin-based anthocyanins at varying water activity. *Food Chemistry*, 75(2), 185-196.
- George, S., Brat, P., Alter, P., et Amiot, M. J.** (2005). Rapid determination of polyphenols and vitamin C in plant-derived products. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(5), 1370-1373.
- Giusti, M. M., et Wrolstad, R. E.** (2001). Anthocyanins. Characterization and Measurement with UV-Visible Spectroscopy. In *Current Protocols in Food Analytical Chemistry*, (pp. F1.2.1 - F1.2.13). New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Giusti, M. M., et Jing, P.** (2007). Natural pigments of berries: Functionality and application. In *Berry fruit: Value-added products for health promotion*, Y. Zhao (Ed.), (pp. 105-146). Boca Raton, FL: CRC Press, Taylor & Francis Group, LLC.
- Gradinaru, G., Biliaderis, C. G., Kallithraka, S., Kefalas, P., et Garcia-Viguera, C.**

- (2003). Thermal stability of Hibiscus sabdariffa L. anthocyanins in solution and in solid state: effects of copigmentation and glass transition. *Food Chemistry*, 83(3), 423-436.
- Grenier, D., Bohuon, P., Méot, J. M., et Baillères, H.** (2010). Insights into fry-drying process of wood through a simplified approach of heat and mass transport phenomena. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 49(5), 490-499.
- Halder, A., Dhall, A., et Datta, A. K.** (2007). An Improved, Easily Implementable, Porous Media Based Model for Deep-Fat Frying: Part II: Results, Validation and Sensitivity Analysis. *Food and Bioproducts Processing*, 85(3), 220-230.
- Hamdami, N., Monteau, J.-Y., et Le Bail, A.** (2004). Transport properties of a high porosity model food at above and sub-freezing temperatures. Part 1: Thermophysical properties and water activity. *Journal of Food Engineering*, 62(4), 373-383.
- Hanitzsch, E.** (1991). Modification of the conventional measuring method to determine the specific heat capacity using a Perkin-Elmer DSC 2. *Thermochimica Acta*, 187, 275-281.
- Harbourne, N., Jacquier, J. C., Morgan, D. J., et Lyng, J. G.** (2008). Determination of the degradation kinetics of anthocyanins in a model juice system using isothermal and non-isothermal methods. *Food Chemistry*, 111(1), 204-208.
- He, J., et Giusti, M.** (2010). Anthocyanins: Natural Colorants with Health-Promoting Properties. *Annual Review of Food Science and Technology*, 1, 163-187.
- Hessler, J. P.** (1997). The use of Monte Carlo simulations to evaluate kinetic data and analytic approximations. *International Journal of Chemical Kinetics*, 29(11), 803-817.
- Hillmann, M. C. R., Burin, V. M., et Bordignon-Luiz, M. T.** (2011). Thermal degradation kinetics of anthocyanins in grape juice and concentrate. *International Journal of Food Science and Technology*, 46(9), 1997-2000.
- Ikoko, J., et Kuri, V.** (2007). Osmotic pre-treatment effect on fat intake reduction and eating quality of deep-fried plantain. *Food Chemistry*, 102(2), 523-531.
- ISO** (1999). NF ENC 13005. Détermination de l'incertitude élargie. In *Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure*, (pp. 39-134). Paris: AFNOR.
- Jimenez, N., Bohuon, P., Lima, J., Dornier, M., Vaillant, F., et Perez, A. M.** (2010). Kinetics of Anthocyanin Degradation and Browning in Reconstituted Blackberry Juice Treated at High Temperatures (100-180 °C). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58(4), 2314-2322.
- Jimenez, N., Bohuon, P., Dornier, M., Bonazzi, C., Perez, A., et Vaillant, F.** (2011). Effect of Water Activity on Anthocyanins Degradation and Browning Kinetics

at High Temperatures (100–140 °C). *Manuscript submitted for publication.*

- Jiménez, N., Bohuon, P., Dornier, M., Soto, M., Perez, A. M., et Vaillant, F.** (2011a). Coupling of osmotic dehydration and heat treatment in green papaya impregnated with blackberry juice solution. *Manuscript submitted for publication.*
- Jiménez, N., Bohuon, P., Dornier, M., et Vaillant, F.** (2011b). 3D modeling of a reactor to estimate degradation kinetic parameters for anthocyanins at different water activities during heat treatment (25–140 °C). *Manuscript submitted for publication.*
- Joshi, A. P. K., et Rupasinghe, H. P. V.** (2010). Optimization of Bioactive Fortification in Apple Snacks through Vacuum Impregnation Using Response Surface Methodology. *Food and Nutrition Sciences*, 2, 45-52.
- Karel, M., et Lund, D. B.** (2003). *Physical Principles of Food Preservation* (Second Edition, Revised and Expanded ed.). New York: Marcel Dekker, Inc.
- Kearsley, M. W., et Rodriguez, N.** (1981). The stability and use of natural colours in foods: anthocyanin, beta-carotene and riboflavin. *Journal of Food Technology*, 16(4), 421-431.
- Kechinski, C. P., Guimaraes, P. V. R., Norena, C. P. Z., Tessaro, I. C., et Marczak, L. D. F.** (2010). Degradation Kinetics of Anthocyanin in Blueberry Juice during Thermal Treatment. *Journal of Food Science*, 75(2), C173-C176.
- Kirca, A., Ozkan, M., et Cemeroglu, B.** (2007). Effects of temperature, solid content and pH on the stability of black carrot anthocyanins. *Food Chemistry*, 101(1), 212-218.
- Kroh, L. W.** (1994). Caramelisation in food and beverages. *Food Chemistry*, 51(4), 373-379.
- Lagarias, J. C., Reeds, J. A., Wright, M. H., et Wright, P. E.** (1998). Convergence properties of the Nelder-Mead simplex method in low dimensions. *Siam Journal on Optimization*, 9(1), 112-147.
- Lai, K. P. K., Dolan, K. D., et Ng, P. K. W.** (2009). Inverse Method to Estimate Kinetic Degradation Parameters of Grape Anthocyanins in Wheat Flour Under Simultaneously Changing Temperature and Moisture. *Journal of Food Science*, 74(5), E241-E249.
- Lazarides, H., Lenart, A., Fito, P., Gekas, V., et Chiralt, A.** (1999). Advances in osmotic dehydration. In *Processing Foods: Quality Optimization and Process Assessment*, J. C. Oliveira & F. A. R. Oliveira (Eds.). Boca Raton, FL.: CRC Press.
- Leatherhead_Food_International.** (2006). *The International Market for Fruit Snacks: Trends and Developments in fruit bars, canned fruit and ambient fruit snacks,*

- dried fruit snacks and chilled fruit snacks*. Surrey, UK: Leatherhead Food Research.
- Lee, J., Durst, R. W., et Wrolstad, R. E.** (2005). Determination of total monomeric anthocyanin pigment content of fruit juices, beverages, natural colorants, and wines by the pH differential method: Collaborative study. *Journal of AOAC International*, 88(5), 1269-1278.
- Lee, J. M., Rennaker, C., et Wrolstad, R. E.** (2008). Correlation of two anthocyanin quantification methods: HPLC and spectrophotometric methods. *Food Chemistry*, 110(3), 782-786.
- Lenart, A., et Lewicki, P. P.** (2006). Osmotic Dehydration of Fruits and Vegetables. In *Handbook of Industrial Drying*, A. S. Mujumdar (Ed.), (3rd ed.). Boca Raton, FL: CRC Press.
- Mahattanatawee, K., Manthey, J. A., Luzio, G., Talcott, S. T., Goodner, K., et Baldwin, E. A.** (2006). Total Antioxidant Activity and Fiber Content of Select Florida-Grown Tropical Fruits. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54(19), 7355-7363.
- Malien-Aubert, C., Dangles, O., et Amiot, M. J.** (2001). Color Stability of Commercial Anthocyanin-Based Extracts in Relation to the Phenolic Composition. Protective Effects by Intra- and Intermolecular Copigmentation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49(1), 170-176.
- Martens, M., Scheerlinck, N., De Belie, N., et De Baerdemaeker, J.** (2001). Numerical model for the combined simulation of heat transfer and enzyme inactivation kinetics in cylindrical vegetables. *Journal of Food Engineering*, 47(3), 185-193.
- Mateus, N., et Freitas, V.** (2009). Anthocyanins as Food Colorants. In *Anthocyanins*, C. Winefield, K. Davies & K. Gould (Eds.), (pp. 284-304). New York: Springer
- Mathlouthi, M.** (2001). Water content, water activity, water structure and the stability of foodstuffs. *Food Control*, 12(7), 409-417.
- McCann, D., Barrett, A., Cooper, A., Crumpler, D., Dalen, L., Grimshaw, K., et al.** (2007). Food additives and hyperactive behaviour in 3-year-old and 8/9-year-old children in the community: a randomised, double-blinded, placebo-controlled trial. *The Lancet*, 370(9598), 1560-1567.
- Mercadante, A. Z., et Bobbio, F. O.** (2008). Anthocyanins in foods: Occurrence and physicochemical properties. In *Food Colorants: Chemical and Functional Properties*, C. Socaciu (Ed.), (pp. 241-276). Boca Raton, FL: CRC Press.
- Mertz, C., Cheynier, V., Gunata, Z., et Brat, P.** (2007). Analysis of phenolic compounds in two blackberry species (*Rubus glaucus* and *Rubus adenotrichus*) by high-performance liquid chromatography with diode array detection and electrospray ion trap mass spectrometry. *Journal of Agricultural and Food*

- Chemistry*, 55(21), 8616-8624.
- Mishra, D. K., Dolan, K. D., et Yang, L.** (2008). Confidence intervals for modeling anthocyanin retention in grape pomace during nonisothermal heating. *Journal of Food Science*, 73(1), E9-E15.
- Moreira, R. G., Sun, X., et Chen, Y.** (1997). Factors affecting oil uptake in tortilla chips in deep-fat frying. *Journal of Food Engineering*, 31(4), 485-498.
- Nasri, H., Simpson, R., Bouzas, J., et Torres, J. A.** (1993). An unsteady-state method to determine kinetic parameters for heat inactivation of quality factors: Conduction-heated foods. *Journal of Food Engineering*, 19(3), 291-301.
- Ni, H., et Datta, A. K.** (1999). Moisture, oil and energy transport during deep-fat frying of food materials. *Food and Bioprocesses Processing*, 77(C3), 194-204.
- Ou, B. X., Hampsch-Woodill, M., et Prior, R. L.** (2001). Development and validation of an improved oxygen radical absorbance capacity assay using fluorescein as the fluorescent probe. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49(10), 4619-4626.
- Patras, A., Brunton, N. P., O'Donnell, C., et Tiwari, B. K.** (2010). Effect of thermal processing on anthocyanin stability in foods; mechanisms and kinetics of degradation. *Trends in Food Science & Technology*, 21(1), 3-11.
- Peleg, M., Normand, M. D., et Corradini, M. G.** (2008). Interactive software for estimating the efficacy of non-isothermal heat preservation processes. *International Journal of Food Microbiology*, 126(1-2), 250-257.
- Perré, P.** (1995). Drying with internal vaporisation: Introducing the concept of Identity Drying Card. *Drying Technology*, 13(5-7), 1077-1097.
- Piffaut, B., Kader, F., Girardin, M., et Metche, M.** (1994). Comparative degradation pathways of malvidin 3,5-diglucoside after enzymatic and thermal treatments. *Food Chemistry*, 50(2), 115-120.
- Prior, R. L.** (2004). Absorption and Metabolism of Anthocyanins: Potential Health Effects In *Phytochemicals: Mechanisms of Action*, M. S. Meskin, W. R. Bidlack, A. J. Davies, D. S. Lewis & R. K. Randolph (Eds.): CRC Press.
- Quintas, M. A. C., Brandao, T. R. S., et Silva, C. L. M.** (2007). Modelling colour changes during the caramelisation reaction. *Journal of Food Engineering*, 83(4), 483-491.
- Reyes, L. F., et Cisneros-Zevallos, L.** (2007). Degradation kinetics and colour of anthocyanins in aqueous extracts of purple- and red-flesh potatoes (*Solanum tuberosum* L.). *Food Chemistry*, 100(3), 885-894.
- Rodrigo, C., Mateu, A., Alvarruiz, A., Chinesta, F., et Rodrigo, M.** (1998). Kinetic Parameters for Thermal Degradation of Green Asparagus Texture by Unsteady-

- state Method. *Journal of Food Science*, 63, 126–129.
- Rojas-Gonzalez, J. A.** (2007). *Impact de l'opération de friture du plantain (Musa AAB "barraganete") sur différents marqueurs nutritionnels : caractérisation et modélisation*. Thèse de Doctorat en Génie des Procédés, AgroParisTech, Massy, France.
- Rózek, A., García-Pérez, J. V., López, F., Güell, C., et Ferrando, M.** (2010). Infusion of grape phenolics into fruits and vegetables by osmotic treatment: Phenolic stability during air drying. *Journal of Food Engineering*, 99(2), 142-150.
- Rubinskiene, M., Viskelis, P., Jasutiene, I., Viskeliene, R., et Bobinas, C.** (2005). Impact of various factors on the composition and stability of black currant anthocyanins. *Food Research International: 38 (8-9, Third International Congress on Pigments in Food)* 867-871, 38(8-9, Third International Congress on Pigments in Food), 867-871.
- Sablani, S. S., Kasapis, S., et Rahman, M. S.** (2007). Evaluating water activity and glass transition concepts for food stability. *Journal of Food Engineering*, 78(1), 266-271.
- Sadilova, E., Stintzing, F. C., et Carle, R.** (2006). Thermal degradation of acylated and nonacylated anthocyanins. *Journal of Food Science*, 71(8), C504-C512.
- Sadilova, E., Stintzing, F. C., Kammerer, D. R., et Carle, R.** (2009). Matrix dependent impact of sugar and ascorbic acid addition on color and anthocyanin stability of black carrot, elderberry and strawberry single strength and from concentrate juices upon thermal treatment. *Food Research International*, 42(8), 1023-1033.
- Seber, G. A. F., et Wild, C. J.** (2003). *Nonlinear Regression*. Hoboken, NJ: Wiley-Interscience.
- Shi, J., et Le Maguer, M.** (2002). Osmotic dehydration of foods: Mass transfer and modeling aspects. *Food Reviews International*, 18(4), 305-335.
- Siriworn, T., Wrolstad, R. E., Finn, C. E., et Pereira, C. B.** (2004). Influence of cultivar, maturity, and sampling on blackberry (*Rubus L.* hybrids) anthocyanins, polyphenolics, and antioxidant properties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52(26), 8021-8030.
- Sriwimon, W., et Boonsupthip, W.** (2011). Utilization of partially ripe mangoes for freezing preservation by impregnation of mango juice and sugars. *LWT - Food Science and Technology*, 44(2), 375-383.
- Tangduangdee, C., Bhumiratana, S., et Tia, S.** (2003). Heat and Mass Transfer during Deep-Fat Frying of Frozen Composite Foods with Thermal Protein Denaturation as Quality Index. *ScienceAsia*, 29, 355-364.

- Thakur, B. R., et Arya, S. S.** (1989). Studies on stability of blue grape anthocyanins. *International Journal of Food Science & Technology*, 24(3), 321-326.
- Tonon, R. V., Brabet, C., et Hubinger, M. D.** (2008). Influence of process conditions on the physicochemical properties of acai (*Euterpe oleraceae* Mart.) powder produced by spray drying. *Journal of Food Engineering*, 88(3), 411-418.
- Tsai, P. J., Hsieh, Y. Y., et Huang, T. C.** (2004). Effect of sugar on anthocyanin degradation and water mobility in a roselle anthocyanin model system using O-17 NMR. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52(10), 3097-3099.
- Tsimidou, M., et Biliaderis, C. G.** (1997). Kinetic Studies of Saffron (*Crocus sativus* L.) Quality Deterioration. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45(8), 2890-2898.
- USDA. (2010). National Nutrient Database for Standard Reference: Nutrient Data Laboratory, Release 23.
- van Boekel, M. A. J. S.** (1996). Statistical aspects of kinetic modeling for food science problems. *Journal of Food Science*, 61(3), 477-485.
- van Boekel, M. A. J. S.** (2009a). Temperature and Pressure Effects. In *Kinetic Modeling of Reactions in Food*, (pp. 5-1 - 5-43). Boca Raton, FL.: CRC Press.
- van Boekel, M. A. J. S.** (2009b). Modeling the Food Matrix. In *Kinetic Modeling of Reactions in Food*, (pp. 14-11 - 14-56). Boca Raton, FL.: CRC Press.
- van Boekel, M. A. J. S.** (2009c). Kinetics and Statistics. In *Kinetic Modeling of Reactions In Foods*, (pp. 7-1 - 7-99). Boca Raton, FL: CRC Press.
- Verbeyst, L., Crombruggen, K. V., Van der Plancken, I., Hendrickx, M., et Van Loey, A.** (2011). Anthocyanin degradation kinetics during thermal and high pressure treatments of raspberries. *Journal of Food Engineering*, 105(3), 513-521.
- Vitrac, O., Trystram, G., et Raoult-Wack, A.-L.** (2000). Deep-fat frying of food: heat and mass transfer, transformations and reactions inside the frying material. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 102(8-9), 529-538.
- Vitrac, O., Dufour, D., Trystram, G., et Raoult-Wack, A.-L.** (2002). Characterization of heat and mass transfer during deep-fat frying and its effect on cassava chip quality. *Journal of Food Engineering*, 53(2), 161-176.
- Vitrac, O., et Bohuon, P.** (2004). Internal coupled heat and mass transfer during deep-frying of materials with high water content: application to apple chips fried at atmospheric pressure. *Paper presented at the 9th International Congress on Engineering and Food*, Montpellier, France.
- Wagner, W., et Pruss, A.** (2002). The IAPWS formulation for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use. *Journal of*

Physical and Chemical Reference Data, 31(2), 387-535.

- Wang, W. D., et Xu, S. Y.** (2007). Degradation kinetics of anthocyanins in blackberry juice and concentrate. *Journal of Food Engineering*, 82(3), 271-275.
- Webb, P. A.** (2001). *Volume and Density Determinations for Particle Technologists*. Norcross, GA.: Micromeritics Instrument Corporation.
- Welt, B. A., Teixeira, A. A., Balaban, M. O., Smerage, G. H., Hintinlang, D. E., et Smittle, B. J.** (1997). Kinetic Parameter Estimation in Conduction Heating Foods Subjected to Dynamic Thermal Treatments. *Journal of Food Science*, 62, 529-534.
- Wrolstad, R. E., Skrede, G., Lea, P. E. R., et Enersen, G.** (1990). Influence of Sugar on Anthocyanin Pigment Stability in Frozen Strawberries. *Journal of Food Science*, 55(4), 1064-1065.
- Wrolstad, R. E., Durst, R. W., et Lee, J.** (2005). Tracking color and pigment changes in anthocyanin products. *Trends in Food Science & Technology*, 16(9), 423-428.
- Yamsaengsung, R., et Moreira, R. G.** (2002). Modeling the transport phenomena and structural changes during deep fat frying: Part I: model development. *Journal of Food Engineering*, 53(1), 1-10.
- Yang, Z. D., Han, Y. B., Gu, Z. X., Fan, G. J., et Chen, Z. G.** (2008). Thermal degradation kinetics of aqueous anthocyanins and visual color of purple corn (*Zea mays* L.) cob. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 9(3), 341-347.
- Yilmaz, Y., et Toledo, R.** (2005). Antioxidant activity of water-soluble Maillard reaction products. *Food Chemistry*, 93(2), 273-278.

Impact des opérations thermiques agroalimentaires à hautes températures sur la dégradation des anthocyanes : Caractérisation et modélisation des cinétiques réactionnelles

Résumé : Compte tenu de l'importance des pigments naturels dans les aliments et leur sensibilité aux traitements thermiques, les cinétiques de dégradation des anthocyanes ont été étudiées à très hautes températures (100 à 180 °C). Pour obtenir une base de données expérimentale fiable dissociant les transferts d'énergie et de matière, un mini-réacteur étanche a été utilisé pour le traitement d'une matrice modèle (jus de mûre et sable) en faisant varier la température et l'activité de l'eau ($0,20 < a_w < 0,99$). L'hypothèse d'une réaction d'ordre 1 pour la dégradation des anthocyanes a permis de modéliser et de déterminer les paramètres cinétiques suivant une méthode non-isotherme prenant en compte à la fois le profil de température et indépendamment l'homogénéité ou l'hétérogénéité du champ de température au sein de la matrice. Il a été démontré que les constantes de réaction sont très influencées par la diminution de l'activité de l'eau, facteur qui fait augmenter la réactivité. Ces résultats originaux ont été validés sur une matrice alimentaire (papaye verte-jus de mûre) soumise au couplage d'un procédé de formulation par déshydratation par immersion-imprégnation, suivi d'une opération de friture, à l'aide d'un modèle qui intègre les transferts de vapeur et d'énergie et la cinétique réactionnelle. Le modèle permet une meilleure compréhension des phénomènes et il peut être intégré dans une démarche d'optimisation séquentielle associant différentes opérations unitaires avec des traitements thermiques à très hautes températures.

Mots clés : Dégradation des anthocyanes ; jus de mûre ; haute température ; cinétiques réactionnelles ; transferts d'énergie et matière ; modélisation ; friture ; déshydratation par immersion-imprégnation

Impact of food thermal operations at high temperature on the degradation of anthocyanins: Characterization and modeling of reaction kinetics

Abstract: Given the importance of natural pigments in foods and their sensitivity to heat treatment, degradation kinetics of anthocyanins have been studied at very high temperatures (100 to 180 °C). For a reliable experimental database that dissociates heat and mass transfer, a hermetic mini-reactor was used for the treatment of a model matrix (blackberry juice and sand) by varying the temperature and water activity ($0.20 < a_w < 0.99$). The assumption of a first order reaction for the anthocyanin degradation was used to model and determine the kinetic parameters using a non-isothermal method taking into account both the temperature profile and independently the homogeneity or heterogeneity of the matrix temperature field. It has been shown that the reaction rate constants are strongly influenced by the water activity reduction, a factor that increases the anthocyanin reactivity. These original results were validated on a food matrix (green papaya-blackberry juice) submitted to the coupling of a formulation process by osmotic dehydration, followed by a deep-fat frying operation, using a model which includes the vapor and heat transfer and the reaction kinetics. The model allows a better understanding of the phenomena and can be integrated into a sequential optimization approach combining different unit operations with heat treatments at high temperatures.

Keywords: anthocyanin degradation, blackberry juice, high temperature reaction kinetics, heat and mass transfer, modeling, deep-fat frying, osmotic dehydration.